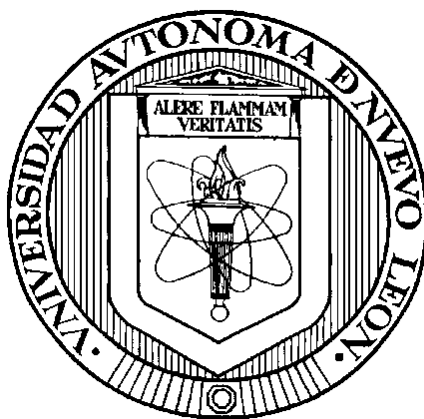


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



FABRICACIÓN DE CEMENTANTES HÍBRIDOS MEDIANTE LA ACTIVACIÓN

ALCALINA DE CENIZA VOLANTE-OPC-CALIZA

POR

GUADALUPE MILLÁN CORRALES

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN**

SEPTIEMBRE, 2019

FABRICACIÓN DE CEMENTANTES HÍBRIDOS MEDIANTE LA ACTIVACIÓN
ALCALINA DE CENIZA VOLANTE-CPO-CALIZA

POR

GUADALUPE MILLÁN CORRALES

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Aprobación de la Tesis

Dr. Javier Rodrigo González López
Director de Tesis

Dra. Mayra Zyzlila Figueroa Torres
Co-Director de Tesis

Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena
Co-Director de Tesis

Dra. Dora Irma Martínez Delgado
Evaluador de Tesis

Dr. Miguel Ángel Aguilar González
Evaluador de Tesis

Dr. Cesar Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado

FABRICACIÓN DE CEMENTANTES HÍBRIDOS MEDIANTE LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE CENIZA VOLANTE-CPO-CALIZA

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Materiales de Construcción del Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León y en los Laboratorios de Química y de Materiales del departamento de Química de Cementos del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja perteneciente al CSIC en Madrid, España.

Dr. Javier Rodrigo González López

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Rodrigo González López por dirigir mi trabajo de tesis y por todo el apoyo brindado para concluir satisfactoriamente este trabajo. Así como a la Dra. Ana Fernández Jiménez por el apoyo brindado durante mi estancia en el extranjero, por sus valiosas sugerencias e interés, en el asesoramiento para poder concluir satisfactoriamente este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios y el soporte correspondiente mediante CB2017-2018 Proyecto A1-S-38327.

Al Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme el uso de sus laboratorios para el desarrollo de este proyecto de trabajo.

Al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja por recibirme como estante y permitirme utilizar sus materiales y equipo para la realización de las actividades complementarias para el desarrollo de mi proyecto de tesis.

A mi familia y amigos por el apoyo moral que siempre me han brindado.

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. El Cemento Portland	3
1.1.1. Hidratación del cemento Portland.....	4
1.1.2. Problemáticas asociadas a la Industria del Cemento Portland	8
1.2. Materiales Cementantes Suplementarios (MCS)	10
1.2.1. Cementos Mezclados <i>Blended Cement</i>	11
1.2.2. Otros Materiales Cementantes Suplementarios	13
1.2.3. La caliza adicionada al cemento Portland	15
1.3. Cementantes Alternativos	17
1.3.1. Cementos de Aluminato de Calcio (CAC) y de Sulfoaluminato de Calcio (CSA).....	17
1.3.2. Cementos Alcalinos	19
1.4. Cementos Híbridos.....	22
1.4.1. Hidratación de los Cementos Híbridos	23
1.4.2. Efectos del Activador Alcalino en la Hidratación de los Cementos Híbridos	26
1.5. Planteamiento del Problema.....	29
1.6. Justificación	30
1.7. Hipótesis	31
1.8. Objetivo General.....	31
1.8.1. Objetivos Específicos.....	32
1.9. Alcance	32
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	33
2.1. Etapa 1. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Disolución.....	33
2.2. Etapa 2. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Sólido.....	38
2.3. Etapa 3. Fabricación de Sistemas de Morteros y Concretos Híbridos, Resistencia ante el Ataque de Agentes Químicos	46
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
3.1. Etapa 1. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Disolución.....	55

3.1.1. Caracterización de las Materias Primas	56
3.1.2. Propiedades Mecánicas (Resistencia a la Compresión)	59
3.2. Etapa 2. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Sólido.	65
3.2.1. Caracterización de las Materias Primas	65
3.2.3. Resistencia a la Compresión de los Cementos Híbridos (Sistemas de Pastas).	71
3.2.4. Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X (XRD)	75
3.2.5. Caracterización Mineralógica por Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	78
3.2.6. Caracterización Térmica por Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial	80
3.2.7. Caracterización Microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (BSEM) en Combinación con Microanálisis Puntuales por Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDX).....	81
3.3. Etapa 3. Fabricación de Sistemas de Morteros y Concretos Híbridos, Resistencia ante el Ataque de Agentes Químicos	83
3.3.1. Resistencia a la Compresión de los Morteros Híbridos	83
3.3.2. Resistencia al Ataque Químico de los Morteros Híbridos	85
3.3.3. Resistencia a la Compresión de los Concretos Híbridos.....	95
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	98
4.1. Etapa 1. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Disolución.....	98
4.2. Etapa 2. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Sólido.	98
4.3. Etapa 3. Fabricación de Sistemas de Morteros y Concretos Híbridos, Resistencia ante el Ataque de Agentes Químicos	99
5. ANEXOS	101
5.1. Composición Mineralógica por Difracción de Rayos X de los Sistemas Cementantes Hidratados.	101
5.2. Composición Mineralógica por Espectroscopia de Infrarrojo de los Sistemas Cementantes Hidratados.	102
5.3. Composición Microestructural por BSEM/EDX de los Cementos Híbridos Analizados a los 3 y 28 días de Hidratación.	103
REFERENCIAS.....	117

LISTA DE TABLAS

	Página
1 Composición Mineralógica del clinker de OPC.....	4
2 Reacciones de hidratación de las fases minerales del cemento Portland.....	5
3 Normas y tipos de cementos adicionados disponibles en México y en países de Latinoamérica.....	12
4 Ficha técnica de los reactivos empleados como activadores alcalinos.....	35
5 Dosificación de los sistemas de pastas híbridas.....	37
6 Dosificación de los cementos híbridos activados con Na ₂ SO ₄	41
7 Dosificación de los morteros híbridos, activados con Na ₂ SO ₄ , OPC: Cemento Portland 52.5R, FAm: Ceniza volante molida por 30", LS: Polvo de caliza, l/S: Relación líquido/sólido, a:c: Relación arena:cementante.....	47
8 Composición química de la disolución del agua de mar.....	49
9 Dosificación de los concretos híbridos.....	51
10 Composición química por XRF de las materias primas (OPC, FA, LS).....	57
11 Resistencia a la compresión de los sistemas de pastas a los 28 y 90 días de hidratación; relación líquido/sólido (l/s);**relación alcalina (Na ₂ O/SiO ₂); ***resistencia a la compresión (f'c).....	59
12 Composición química por XRF de las materias primas (OPC, FAt, FAm, LS).....	66
13 Dosificación de los cementos híbridos representativos (OPC, FAm, LS).....	69
14 Resistencia a la compresión de los cementos híbridos hasta 90 días de curado...	71
15 Resistencia a la Compresión de los morteros híbridos hasta los 28 días de curado.....	84
16 Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en HCl al 0.1N.....	85
17 Aspecto físico de los morteros híbridos expuestos en HCl.....	87
18 Pérdida de masa de los morteros híbridos expuestos en HCl.....	87

19	Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.....	89
20	Aspecto físico de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.....	90
21	Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.....	91
22	Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en Na ₂ SO ₄	92
23	Apariencia física de los morteros híbridos expuestos en Na ₂ SO ₄	94
24	Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en Na ₂ SO ₄	94
25	Resistencia a la compresión de los concretos híbridos.....	96
26	Resultados de ultrasonido y permeabilidad de los concretos híbridos a los 28 días de curado.....	97

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Velocidad de evolución del calor liberado durante la hidratación del cemento Portland.....	6
2 Representación mineralógica de las fases de Portlandita (P) y Etringita en una pasta de cemento hidratada.....	7
3 Producción Mundial del Cemento en el 2017, por Regiones.....	9
4 Diagramas ternarios CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ : A). De los materiales cementantes y B). De los productos de hidratación.....	11
5 Clasificación de los materiales alcalinamente activados.....	20
6 Posición de los cementos híbridos a base de ceniza volante, en la zona del Cemento Portland puro (OPC) – Activación alcalina de ceniza volante.....	23
7 Mecanismo de hidratación de un cemento híbrido.....	25
8 Separadora vibratoria de alta energía.....	34
9 Molino de Bolas de Alta vibro-energía.....	34
10 Mezcladora utilizada para la fabricación de las pastas.....	38
11 Molino de Bolas JAELSA-MOTIC.....	41
12 Mesa de compactación para pastas.....	42
13 Calorímetro THERMOMETRIC TAM AIR.....	42
14 Vicat eléctrico IBERTEST-15099.....	43
15 Prensas para los ensayos de resistencias a la flexión (a) y de resistencias a compresión (b).....	44
16 Prensa mecánica manual para la compresión de pastillas de KBr (a) y Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	45
17 Analizador térmico simultáneo (TGA-DTA-DSC).....	46
18 Mezcladora Mecánica para la Fabricación de Morteros (a), Mesa compactadora (b).....	47
19 Prensa Simultanea de resistencia a la compresión (a) y a la flexión (b).....	48
20 Colocación de las probetas en los recipientes para el ataque químico.....	50
21 Mezcladora de Concreto INHERSA "D2-120V".....	52

22	Prensa mecánica para el ensayo de resistencias a compresión de concretos.....	53
23	Distribución del Tamaño de Partícula de las Materias Primas.....	55
24	Distribución del Tamaño de Partícula de las Materias Primas.....	56
25	Patrones de XRD de las materias primas: a). LS, b). FA y c). OPC.....	58
26	Resistencia a la compresión de los cementos híbridos: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.....	60
27	Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 60%FA+30%OPC+10%LS (A1, A2, A3, A4) y de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4). Curados: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.....	60
28	Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4) y de 70%FA+30%LS (E1, E2, E3, E4). Curados: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.....	61
29	Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4) y de 70%FA+30%OPC (D1, D2, D3, D4). Curados: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.....	62
30	Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 60%FA+30%OPC+10%LS (A1, A2, A3, A4), 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4) y de 70%FA+30%LS (E1, E2, E3, E4). Curados a 90 días de hidratación.....	63
31	Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4), de 70%FA+20%OPC+10%LS (C1, C2, C3, C4) y de 70%FA+30%LS (E1, E2, E3, E4). Curados a 90 días de hidratación.....	64
32	Granulometría láser de las materias primas: Cemento Portland 52.5R (OPC), Ceniza Volante tamizada por 20 μ m, Ceniza Volante molida por 30" (FAm) y Caliza molida por 30" (LS).....	66
33	Difractogramas de rayos X de las materias primas: a). FA molida, b). FA tamizada, c). OPC 52.5 R y d) LS molida por 30 min. Leyenda: H: hematita (Fe_2O_3); M: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$); Q: cuarzo (SiO_2), C_3S : alita (Ca_3SiO_5);	

	C ₂ S: belita (Ca ₂ SiO ₄); C ₃ A: Aluminato tricalcico (Ca ₃ Al ₂ O ₆); B: Ferrita (Ca ₂ (Al, Fe ⁺³) ₂ O ₅); 1: Calcita (CaCO ₃).....	68
34	Tiempos de fraguado inicial y final de los cementos híbridos.....	69
35	Velocidad de hidratación y calor total liberado de los cementos híbridos...	70
36	Resistencia a la compresión de los cementos híbridos a base de ceniza volante tamizada por la malla de 20 µm (FAt) y ceniza volante molida por 30" (FAm). Simbología: PMs (30%OPC+65%FAm+5%NS), PTs (30%OPC+65%FAt +5%NS), P20MLs (20%OPC+65%FAm+10%LS+5%NS).....	72
37	Resistencia a la compresión de los cementos híbridos a base de ceniza volante ceniza volante molida por 30" (FAm).....	73
38	Resistencia a la compresión de los sistemas de pastas de referencia y de los cementos híbridos, a). sin adición de caliza (LS) y b). con adición de caliza (LS).....	75
39	Difracción de Rayos X a los 3, 28 y 90 días de curado de los cementos híbridos, PM (30% OPC+70% FAm), PMs (30% OPC+65% FAm+5% NS) y PMLs (30% OPC+55 FAm+10% LS+5%NS). Leyenda: 1: Calcita (CaCO ₃); H: hematita (Fe ₂ O ₃); M: mullita (Al ₆ Si ₂ O ₁₃); Q: cuarzo (SiO ₂); C ₃ S: alita (Ca ₃ SiO ₅); C ₂ S: belita (Ca ₂ SiO ₄); C ₃ A: Aluminato tricalcico (Ca ₃ Al ₂ O ₆); C ₄ AF: Ferrita (Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ (CaO) ₄); E: Etringita (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH)12·26H ₂ O); PI: Portlandita (Ca(OH) ₂).....	76
40	Difracción de Rayos X a los 3, 28 y 90 días de curado de los cementos híbridos, PTs (30% OPC+65% FAm+5% NS) y PTLs (30% OPC+55 FAm+10% LS+5%NS). Leyenda: 1: Calcita (CaCO ₃); H: hematita (Fe ₂ O ₃); M: mullita (Al ₆ Si ₂ O ₁₃); Q: cuarzo (SiO ₂); C ₃ S: alita (Ca ₃ SiO ₅); C ₂ S: belita (Ca ₂ SiO ₄); C ₃ A: Aluminato tricalcico (Ca ₃ Al ₂ O ₆); C ₄ AF: Ferrita (Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ (CaO) ₄); E: Etringita (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH)12·26H ₂ O); PI: Portlandita (Ca(OH) ₂).....	77
41	Espectros de Infrarrojo de las mezclas anhidras y de las hidratadas a los 3, 28 y 90 días de curado, de los sistemas a). PM, b). PMs y c). PMLs. 1 : 3650cm ⁻¹ , 2 :3426 cm ⁻¹ , 3 :1637 cm ⁻¹ , 4 : 1429 cm ⁻¹ , 5 : 1106 cm ⁻¹ , 6 : 1037 cm ⁻¹ , 7 :875 cm ⁻¹ , 8 : 712 cm ⁻¹ , 9 : 619 cm ⁻¹ , 10: 455.....	79

42	Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TGA) de los sistemas P (100% OPC), PM (30% OPC+ 70% FA), PMs (30% OPC+ 65% FA+ 5% NS) y PMLs (30% OPC+ 55% FA+ 10% LS+ 5% NS) a los 28 días de curado; 1: 95°C, 2: 425°C-445°C y 3: 705°C-745°C.....	80
43	Microscopia Electrónica de Barrido (BSEM) de los sistemas híbridos PMs y PMLs a los 3 y 28 días de curado.....	82
44	Microanálisis Puntuales por Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva de los sistemas híbridos PMs y PMLs a los 28 días de curado.....	82
45	Resistencia a la compresión de los morteros híbridos evaluados a los 3, 14 y 28 días de curado. Simbología: P (100% OPC), PM (30% OPC+70% FAm), PMs (30% OPC+65% FAm+5% NS), PMLs (30% OPC + 55% FAm + 10% LS + 5% NS), P ₂₀ MLs (20% OPC + 65% FAm + 10% LS + 5% NS).....	84
46	Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en HCl a 1, 3, 7, 14 y 28 días de exposición. Simbología: P (100% OPC), PM (30% OPC+70% FAm), PMs (30% OPC+65% FAm+5% NS), PMLs (30% OPC + 55% FAm + 10% LS + 5% NS), P ₂₀ MLs (20% OPC + 65% FAm + 10% LS + 5% NS).....	86
47	Pérdida de masa de los morteros híbridos expuestos en HCl al 0.1 N.....	88
48	Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.....	89
49	Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.....	92
50	Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en Na ₂ SO ₄ ..	93
51	Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en Na ₂ SO ₄	95
52	Resistencia a la compresión de los concretos híbridos. Simbología: P (100% OPC), P ₃₀ (30% de la F _c de P), PM (30% OPC+ 70% FA), PMs (30% OPC+ 65% FA + 5% NS), PMLs (30% OPC + 55% FA + 10% LS + 5% NS).....	96

LISTA DE ABREVIATURAS

OPC	Cemento Portland Ordinario
LS	Polvo de Caliza
FA	Ceniza Volante
FAt	Ceniza Volante Tamizada
FAm	Ceniza Volante Molida
C ₂ S	Belita
C ₃ S	Alita
C ₃ A	Celita
C ₄ AF	Ferrita
PI	Portlandita
E	Etringita
AFm	Monosulfoaluminato
CSH	Silicato de Calcio Hidratado
CASH	Silicoaluminato de Calcio Hidratado
NASH	Silicoaluminato de Sodio Hidratado
l/s	Relación líquido sólido
MCS	Materiales Cementantes Suplementarios

RESUMEN

Los cementos alcalinos híbridos se caracterizan por presentar bajos contenidos de OPC y muy elevados contenidos de MCS junto con un activador alcalino para favorecer el desarrollo de resistencias mecánicas iniciales y sin necesidad de un curado térmico inicial como sucede con otro tipo de cementos. Este trabajo se centra en determinar el efecto de adicionar entre 5 y 10% de polvo de caliza fino a dichos cementos híbridos. Para ello se prepararon diferentes dosificaciones con contenido de OPC entre el 20% y 30% en sustitución en peso; contenidos de FA tanto molida como tamizada entre el 55% y 70% en presencia y en ausencia de los activadores de alta y baja alcalinidad. Se determinó la velocidad de desprendimiento de calor y el calor total por calorimetría isotérmica. Los tiempos de fraguado y las resistencias mecánicas en pasta a los 3, 28 y 90 días de curado. Los productos de reacción se caracterizaron por DRX, FTIR, TGA, DTA, DSC y BSEM/EDX.; también se evaluó el comportamiento resistente ante al ataque químico con HCl y dos soluciones salinas Na_2SO_4 y agua de mar. Se elaboraron sistemas de concretos para estudiar el comportamiento mecano-físico de los mismos. Los resultados obtenidos indican que la caliza acelera las reacciones de hidratación y acortando los tiempos de fraguado. En lo que respecta a las resistencias mecánicas con el incremento de sustitución de caliza por OPC en los cementos híbridos disminuye las resistencias mecánicas en todas las fechas de curado, pero las aumenta cuando se incorpora sustituyendo a la ceniza volante, alcanzando las pastas valores que superan los 30 MPa a los 3 días y de 50 MPa a los 90 días de curado, en los sistemas cementantes mas complejos. No se observó la presencia de fases cristalinas adicionales por la incorporación de caliza, lo cual hace suponer que actúa como filler en los cementos alcalinos híbridos, en lo que respecta a la parte amorfa de estos materiales, por análisis puntuales por BSEM/EDX se pudo determinar la presencia de dos geles de hidratación que se encuentran interactuando dentro de la misma matriz cementante, fases del tipo C-A-S-H y del tipo (C,N)-A-S-H. Los resultados de resistencia a la compresión de los cilindros de concreto arrojaron valores alrededor de 20 MPa a los 28 días de curado. Los resultados de resistencia ante al ataque químico indicaron que los sistemas de mortero presentan pérdida de masa y de resistencia mecánica con el tiempo de exposición. En los sistemas expuestos a las sales y en ambientes marinos se presentó un incremento de volumen con el paso del tiempo y de resistencia a la compresión. Esto debido a la presencia de nuevos iones presentes en los materiales cementantes que propician a la formación de nuevas fases de carácter expansivo, de manera similar como ocurre en los cementos Portland.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El cemento Portland Ordinario (OPC) es un producto complejo fabricado por medio de un proceso muy simple a partir de materiales muy abundantes en la naturaleza como la caliza y arcilla. El uso de proporciones precisas de estos materiales se mezcla con varias adiciones de carácter mineral o de residuos para crear un material con una composición química específica y como resultado se obtiene el clínker de OPC. Aunque el proceso de producción del cemento Portland es considerado sencillo, involucra procedimientos de calcinación donde se necesitan elevadas temperaturas, alrededor de 1450°C , para la obtención del material conglomerante; lo que se traduce al mismo tiempo de altos consumos energéticos y gran consumo de volúmenes de combustibles [1]. En la actualidad existen varias problemáticas relacionadas con la industria del cemento, principalmente las que se vinculan con el aspecto ambiental y tecnológico. Se tiene conocimiento que, por tonelada de producción de Clinker, se emite aproximadamente la misma cantidad de CO_2 al ambiente [2-4]. Tecnológicamente hablando, esta industria presenta problemas relacionados con la durabilidad una vez que el cemento es hidratado en diferentes ambientes, donde se encuentra expuesto al ataque por agentes químicos como algunos carbonatos y sulfatos, que contrarrestan el efecto benéfico del cemento Portland una vez hidratado. Esto afecta directamente a los productos de hidratación, también la exposición a elevadas temperaturas propicia a la desestabilización de productos de hidratación, dando como resultado al deterioro del material [5].

Por lo que, la industria del cemento busca nuevas alternativas que contrarresten las problemáticas relacionadas con su producción, tanto ambientales como tecnológicas. Una de estas vertientes es el uso de materiales alternativos como las adiciones minerales, con adiciones máximas de entre el 20% y 35% en sustitución en peso de cemento Portland. Entre estas adiciones se pueden distinguir aquellas que presentan actividad puzolánica como las cenizas volantes y el humo de sílice y aquellas que actúan como filler calcáreo como la caliza, que es ampliamente utilizado en la actualidad por la industria del cemento dando lugar a diferentes tipos de cementos según la normativa NMX-C-414-ONNCCE 2017 [6]. También, existen otros cementos que no necesariamente incluyen clínker en su composición, como los cementos de aluminato de calcio, los sulfobelíticos, los supersulfatados y los de sulfoaluminatos de calcio, por mencionar algunos. No obstante, todos ellos implican la síntesis de fases a elevadas temperaturas, lo que los hace poco eficientes energéticamente hablando y tecnológicamente corresponden al mismo desempeño.

Otra opción son los cementos alcalinos, los cementos alcalinos se obtienen por la composición de aluminosilicatos de origen natural o subproductos industriales con un álcali, por medio de procesos de disolución acuosa del activador alcalino o por un método más eficiente, actualmente denominado “una sola parte” o “justo agregar agua”, por sus siglas en inglés “one-part AAM” (One-Part alkali-activated materials), que involucra una mezcla previa de los constituyentes: Por una parte el precursor (aluminosilicato) y la otra el activador sólido, y posteriormente, la adición del agua de mezclado, similar a la preparación de los OPC [7]. Más recientemente se han desarrollado los cementantes híbridos. Estos cementos se obtienen de combinar los conocimientos de los OPC con los cementos alcalinos. En los cementos híbridos el porcentaje de adición mineral es del orden del 60% - 70% y del clínker de OPC al 20% - 30%, junto con un activador alcalino (sólido o líquido) que representa (1% - 10%). En el presente trabajo de investigación se pretende ver cómo afecta la adición de caliza a los cementos híbridos para saber si tiene un comportamiento similar al observado en los OPC, específicamente, determinar comportamiento físico-mecánico de los materiales resultantes, las cinéticas de hidratación vinculadas a las reacciones por la activación y a procesos de deterioro relacionados con el ataque de agentes químicos de la matriz cementante.

1.1. El Cemento Portland

El OPC es un material finamente pulverizado, que, al adicionarle agua, ya sea solo o mezclado con otros materiales como arena, grava, asbesto u otro material pétreo, tiene la propiedad de fraguar y endurecer inclusive debajo del agua [8,9]. Al OPC se le considera como un conglomerante hidráulico, obtenido por calcinación mediante fusión de una mezcla proporcionada de materiales arcillosos y calizas, sin más adición posterior a la calcinación que yeso [8]. De la calcinación se obtiene un clínker que consta de una mezcla de fases cristalinas (Tabla 1): silicato dicálcico (C_2S), silicato tricálcico (C_3S); y en menor proporción, dos aluminatos, aluminato tricálcico (C_3A) y el ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) [10,11].

Tabla 1. Composición Mineralógica del clinker de OPC [12].

Mineral	Formula Química	Composición en Óxidos	Abreviación	Porcentaje (% Wt) de clinker de OPC
Silicato tricálcico (Alita)	Ca_3SiO_5	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	50 – 70
Silicato dicálcico (Belita)	Ca_2SiO_4	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	15 – 30
Aluminato tricálcico (Celita)	$Ca_3Al_2O_4$	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	5 – 10
Ferroaluminato Tetracálcico (Ferrita)	$Ca_4Al_nFe_{2-n}O_7$	$4CaO \cdot Al_nFe_{2-n}O_3$	C_4AF	5 – 15

En la hidratación del OPC estos minerales tienen diferentes funciones. Los silicatos cálcicos, aluminatos y ferroaluminatos se encargan del fraguado y del endurecimiento de la pasta de cemento, el contenido de C_3S y C_2S ayudan en la cinética de hidratación y en la formación de fases hidratadas, los tiempos de fraguado se modifican con el contenido de C_3S , y se aceleran con el incremento de esta fase [12]. Los bajos contenidos de C_3A ayudan en la resistencia al ataque químico ocasionado por sulfatos, el elevado contenido de C_4AF conduce a una hidratación más lenta y actúa como fundente durante el proceso de fabricación del cemento.

1.1.1. Hidratación del cemento Portland

Las reacciones de hidratación de las fases minerales del cemento Portland se muestran en la Figura 1, estas reacciones no suceden de manera individual, sino de forma simultánea. La fase de C_3S inicialmente reacciona con el agua y produce C-S-H y $Ca(OH)_2$ (portlandita), representado en la ec. 1 de la Tabla 2. La hidratación de la fase de C_2S es un proceso más lento (ec. 2) que da lugar también a la formación de C-S-H y $Ca(OH)_2$. Estas reacciones son consideradas de gran importancia, ya que se forma C-S-H, principal responsable del comportamiento mecano-resistente del OPC. El $Ca(OH)_2$ puede reaccionar con las adiciones del cemento a edades más prolongadas para producir más gel de C-S-H por medio de la reacción puzolánica [13].

Tabla. 2 Reacciones de hidratación de las fases minerales del cemento Portland [13].

Denominación	Reacción Química
ec. 1	$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$
ec. 2	$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$
ec. 3	$2C_3A + 21H \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8$
ec. 4	$C_4AH_{13} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + 9H$
ec. 5	$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$
ec. 6	$2C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12}$
ec. 7	$C_4AF + 3C\bar{S}H_2 + 29H \rightarrow C_6(A_2F)\bar{S}_3H_{32} + (A_2F)H_3$
ec. 8	$C_4AF + C_6(A_2F)\bar{S}_3H_{32} + 7H \rightarrow 3C_4(A_2F)\bar{S}H_{12} + (A_2F)H_3$

La fase de C_3A puede reaccionar rápidamente con el agua (ec.3 y ec.4) para dar lugar a la formación de sulfoaluminatos, como la etringita (AFt) y el monosulfoaluminato (AFm), representados en la ec. 5 y ec. 6. Para evitar que eso ocurra, se añade yeso (sulfato de calcio dihidratado) al clinker. El sulfato de calcio adicionado al clinker puede ser considerado como la primera adición química usada para controlar la naturaleza y las propiedades de los productos de hidratación. En la ec. 7 y 8, se muestra la representación de la reacción química que conduce a la formación de etringita en monosulfoaluminato (AFt en AFm), de manera similar que como ocurre la reacción de hidratación del C_3A [13]. La hidratación del cemento se puede medir por medio de análisis de calorimetría, donde se observa esquemáticamente el calor liberado por el cemento al reaccionar químicamente con el agua durante su hidratación, como se muestra en la Figura 1 [14]. El inicio del proceso de hidratación está controlado por un mecanismo de disolución de las fases mineralógicas del clinker y el yeso del OPC, al avanzar la hidratación, el desarrollo de las reacciones se controla por la formación de núcleos y el crecimiento de las fases hidratadas formadas y finalmente por la difusión del agua y la disolución de iones [15].

De acuerdo con el diagrama de la Figura 1, la hidratación del cemento Portland ocurre en 5 etapas principales. La etapa 1, es característica del periodo de pre-inducción donde se da una hidratación inicial rápida y un elevado desprendimiento de calor en los primeros minutos, se presenta una disolución de las especies iónicas en la fase líquida y se da inicio a la formación de fases de hidratación. Además, empieza la disolución del C_3S y con ello a la formación temprana de C-S-H como una capa sobre la superficie de las partículas de cemento, asociada con el incremento de iones de OH^- y Ca^{2+} disueltos en la fase líquida. Al mismo tiempo, las fases C_4AF y C_3A se disuelven para formar etringita al reaccionar con los iones libres de Ca^{2+} y SO_4^{2-} [15-17]. Después de la hidratación inicial, en la etapa 2 se presenta un periodo de inducción donde la hidratación de las fases mineralógicas progresa muy lentamente.

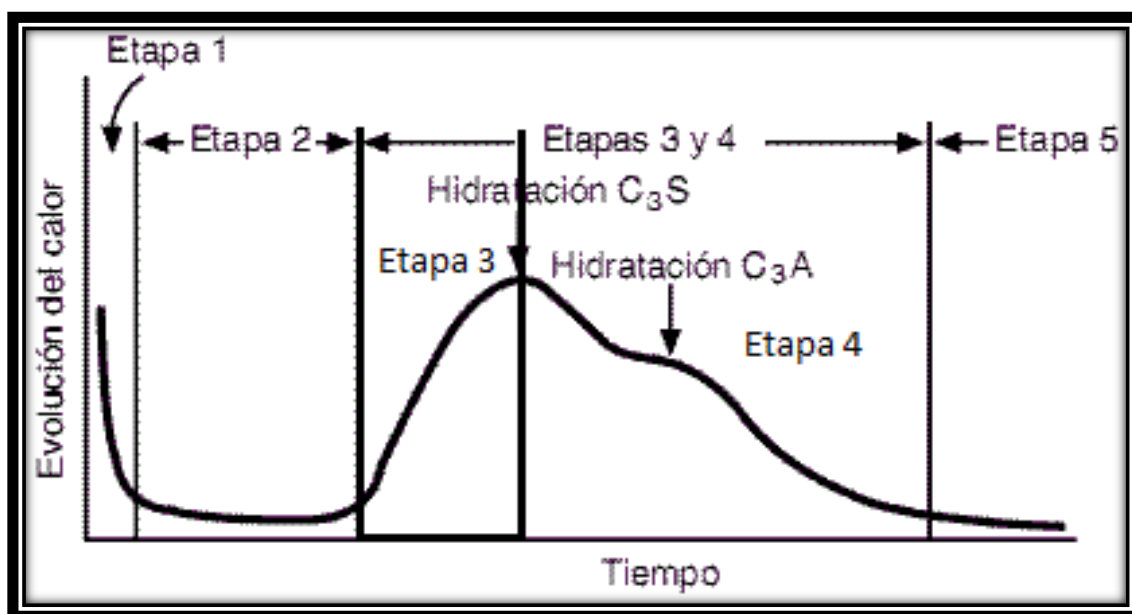


Figura 1. Velocidad de evolución del calor liberado durante la hidratación del cemento Portland [15].

En la etapa 3, se da una aceleración de las reacciones de hidratación donde se observa un crecimiento de las fases hidratadas vinculadas a un proceso de nucleación, aquí se genera más C-S-H en una segunda capa sobre la superficie de las partículas de cemento y la concentración de Ca^{2+} en la fase líquida disminuye. En la etapa 4 se presenta una desaceleración en el proceso de hidratación, donde continúa formándose el gel de C-S-H debido a la hidratación de las fases C_3S y C_2S . En esta etapa la etringita que se formó en la etapa 1 reacciona con el C_3A para formar monosulfoaluminato de calcio (AFm) [15,17]. En la etapa 5, las reacciones por efecto de la hidratación se reducen, debido a que la tasa de difusión es controlada por moléculas de agua a través de las capas de hidratos que se encuentran muy densas sobre algunas partículas que no han reaccionado. Esto da lugar a una pasta masiva compacta [15,18].

Como principal producto de hidratación, el silicato de calcio hidratado se considera como el responsable de las propiedades benéficas que presenta el cemento Portland una vez hidratado, formado a partir de los minerales mayoritarios del Clinker de cemento, el C_3S en edades tempranas de la hidratación y en las tardías, atribuible a la reacción del C_2S . Este gel es prácticamente amorfo y su composición varía con el paso del tiempo de hidratación, tiene una relación molar promedio Ca/Si de 1.75 dentro de un rango de 1.2 - 2.1 [19]. Existen diferentes modelos que ayudan a explicar el arreglo atómico del gel de CSH, uno de los más aceptados es el descrito por la teoría de Dreierkette por Bernal en 1952 y que hasta la fecha sigue siendo

utilizada. Él considera que el gel de CSH se asemeja a las que se obtienen al hidratar la fase de C_3S , presenta una estructura fibrosa parecida a la tobermorita, representada como una estructura en capas con láminas alargadas en una misma dirección. Esta estructura contiene cadenas lineales de silicato de calcio de la forma dreierkette en la que los iones de Ca^{2+} están enlazados con los tetraedros de silicio de tal manera que se repite el patrón cada tres tetraedros, y presenta un apareamiento de tetraedros (P), ya que dos de cada tres tetraedros comparten enlaces O-O con la parte central Ca-O de la capa [20]. Existe un tercer tetraedro donde se comparte un átomo de oxígeno en el vértice piramidal de un poliedro de Ca, conectando los dos pares de tetraedros, razón por la cual se denomina tetraedro puente (B).

Como se ha mencionado, las fases que se generan con la hidratación del cemento Portland consisten principalmente de CSH y dos fases consideradas secundarias por existir en menor proporción pero que son de importancia, la Portlandita ($Ca(OH)_2$) y la etringita. La portlandita se obtiene al inicio de la hidratación como resultado de la descomposición de las fases de C_3S y C_2S , representando el 20-30% del total de la masa hidratada del cemento [21]. En los concretos con alto pH, la portlandita (P) aparece como cristales en forma hexagonal como se muestra en la Figura 2. Debido a esta morfología, al concreto no le brinda buenas propiedades en cuestiones de resistencias mecánicas, al contrario, dependiendo de la relación a/c puede carbonatarse y ocasionar problemas de corrosión al estar en contacto con el aire. Sin embargo, la portlandita puede utilizarse de una manera positiva en los materiales cementantes, ya que cuando se adicionan materiales puzolánicos o con suficiente cemento que no reacciona hasta edades tardías, ayuda a la formación de más CSH [21].

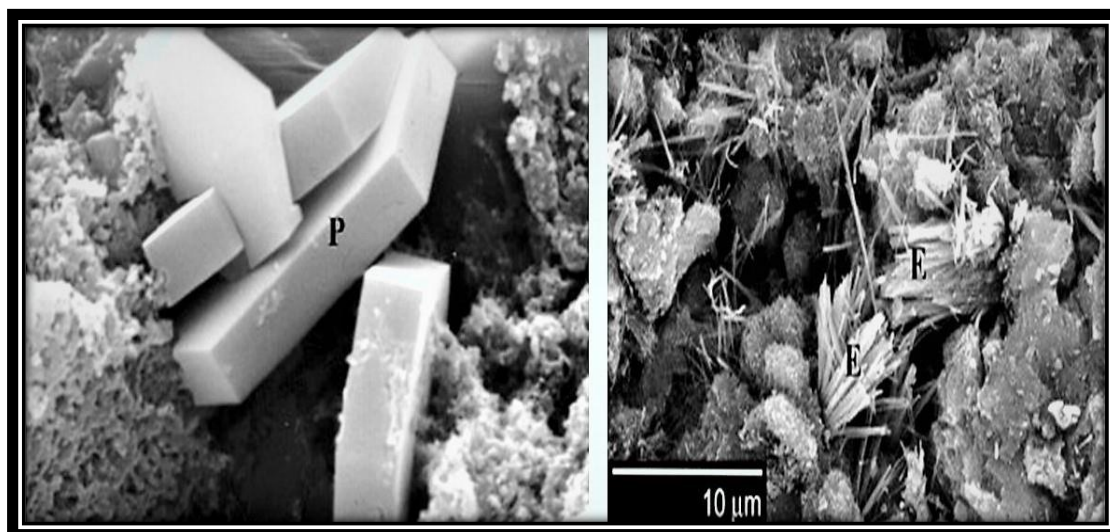


Figura 2. Representación mineralógica de las fases de Portlandita (P) y Etringita en una pasta de cemento hidratada [21].

En presencia del sulfato de calcio adicionado como yeso en el cemento, al hidratarse la fase de C_3A , se obtiene una precipitación de etringita (E) con diferentes morfologías, puede ser en forma hexagonal o en forma de agujas, las más frecuentes son en forma de agujas, como se muestran en la figura 2 [21]. Al formarse la etringita, la concentración de aluminio en la solución del poro presenta niveles bajos y dependiendo de las concentraciones de sulfato, la etringita puede reaccionar con fases de C_3A que aún no se han hidratado hasta formar fases de monosulfoaluminatos [21,22]. La formación de etringita en edades tempranas de hidratación puede favorecer al desarrollo de resistencias mecánicas. Sin embargo, en edades tardías [23], puede ser perjudicial, generando microgrietas en materiales cementantes endurecidos, produciendo deterioro en cuestiones de resistencias mecánicas, debido a que es una fase de tipo expansiva.

La forma de producción de etringita tardía es resultante de un aporte de sulfato desde un medio externo o de un exceso de sulfato interno poco frecuente, y que puede ser bloqueada por la temperatura (mayor a $70^{\circ}C$). Otra forma de etringita tardía es producida debido a la recrystalización de la etringita generada a edades tempranas en los espacios vacíos como poros, fisuras o en la interface pasta-agregado, a partir de la solución intersticial [24]. Este tipo de etringita no posee carácter expansivo. Sin embargo, puede conducir a otros fenómenos expansivos, en los cuales ella se disuelve y recrystaliza en las fisuras formadas, razón por la cual se resalta el riesgo de expansión asociado a esta recrystalización en un sistema de condición pre-fisurada. Es consecuente de altas temperaturas, ella se distingue de la primera por su complejo proceso de formación que involucra descomposición térmica (o no formación) de la etringita temprana y re-precipitación de microcristales de etringita en la pasta de cemento endurecida, causando su expansión y fisuración.

1.1.2. Problemáticas asociadas a la Industria del Cemento Portland

Como es bien sabido, la industria del cemento ha sido hasta el día de hoy, una de las más importantes en cuanto a fabricación y consumo. Mundialmente, existen organismos que se encargan de darle seguimiento a la producción de este material y al impacto socioeconómico y medioambiental que involucra. La Federación Interamericana del Cemento (FICEM) juega un papel importante en el desarrollo sustentable del cemento y en la industria del concreto en cooperación con asociaciones miembros y otros organismos importantes tanto dentro como fuera de América Latina y el Caribe. De acuerdo con la Figura 3, un estudio realizado por la FICEM en el año 2018, estima la producción mundial del cemento en 4.2 millones de toneladas,

siendo pioneros en la producción anual los países del norte de Asia como con 60.90%, subcontinente Indio con 8.7% y países de Europa con una producción de 8.4% y los países de Latinoamérica y el Caribe en un 4.2% [25].

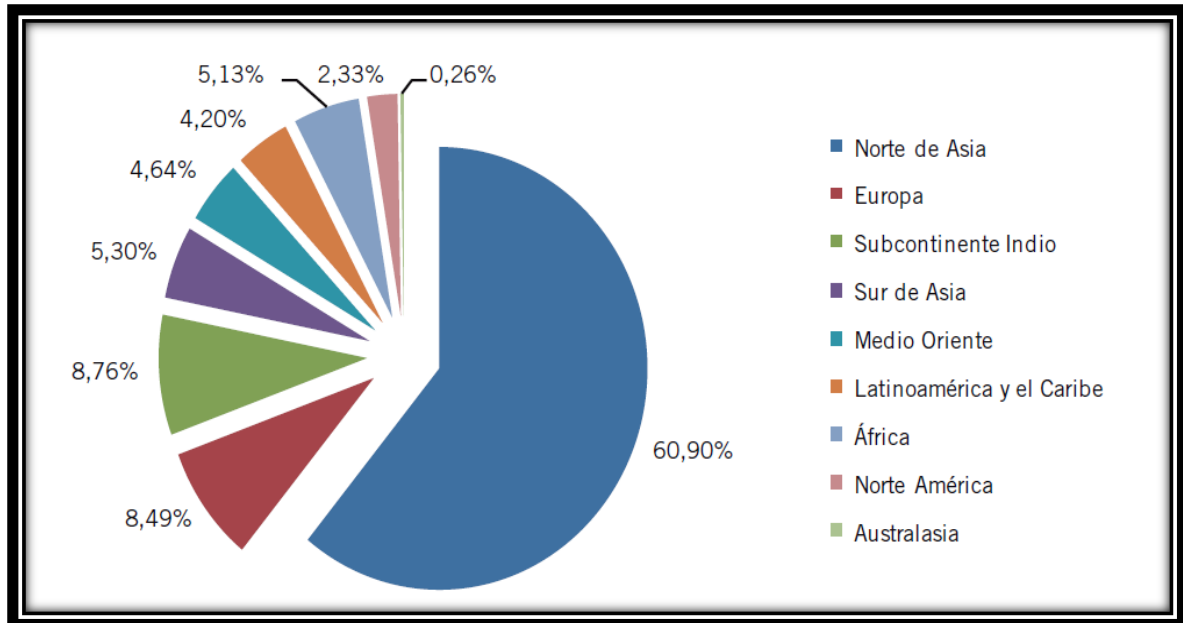


Figura 3. Producción Mundial del Cemento en el 2017, por Regiones [25].

Un aspecto de importancia en la industria del cemento Portland, es el consumo energético que involucra. Se trata de una producción que necesita de 60 a 130 kg de combustible por tonelada de cemento, dependiendo del tipo y del proceso utilizado para su fabricación puede variar un poco, y alrededor de 110 KWh de electricidad en todo el proceso [26]. Representando una gran desventaja en comparación con otras industrias con capacidades productivas similares. Otro de los aspectos de importancia en la industria cementera es el impacto con el medio ambiente, ya que hay estudios estadísticos que confirman que por tonelada de cemento producido se emiten 0.90 toneladas de CO₂ atmosférico, correspondiente al 7% de las emisiones a nivel mundial, principalmente, durante el proceso de clinkerización [27,28].

Desde un aspecto tecnológico, el cemento Portland tiene una problemática relacionada con las cuestiones de durabilidad, específicamente, al ataque químico, como a ácidos y a sulfatos, donde presenta expansiones en estado endurecido y con ello a su deterioro. También presenta un comportamiento negativo al ser expuesto a elevadas temperaturas, donde se crea una desestabilización de las fases como producto de la reacción y por ende a su posterior deterioro [29,30]. Hoy en día en torno a la industria del cemento se ha creado cierta conciencia

en este sentido y ha encaminado sus investigaciones a reducir el impacto ambiental que genera, así como el consumo energético vinculado a su fabricación. Las investigaciones presentes y futuras deben ser enfocadas en eficientizar el consumo de la producción del Clinker y de esta forma contrarrestan el efecto negativo asociado. De aquí la utilización de materiales cementantes suplementarios, que se encargan de sustituir de manera parcial al cemento portland. Los cementos suplementarios utilizan una fuente principal de subproducto industrial como material de sustituto [29-31].

1.2. Materiales Cementantes Suplementarios (MCS)

Hoy en día los materiales cementantes suplementarios son muy utilizados en la industria del concreto, ya sea en cementos mezclados o adicionados por separado durante el mezclado del concreto. El uso de los MCS como las escorias de alto horno, un subproducto de la producción de arrabio o las cenizas volantes de la combustión del carbón, representan una solución viable para remplazar parcialmente al cemento Portland. Por el hecho de utilizarlos donde no se involucra ningún proceso adicional de clinkerización, conducen a una reducción de las emisiones de CO₂ (la molienda, el mezclado y la transportación del concreto consume muy poca energía en comparación con el proceso de clinkerización) y también es benéfico al utilizar como materia prima un subproducto industrial. La composición química de los MCS es caracterizada por su bajo contenido de calcio en comparación con los cementos Portland. En estos existen diferencias, principalmente en la cinética de hidratación y en la formación de los hidratos, que influyen en el desarrollo de resistencias y en la durabilidad. Estas fases se pueden representar esquemáticamente en un diagrama ternario CaO-SiO₂-Al₂O₃ como se muestra en la Figura 4 [29].

En la Figura 4B se muestran las principales fases de hidratación tanto para los cementos Portland (C-S-H) y los C-S-H obtenidos en los cementantes suplementarios. La diferencia entre ambos radica principalmente en el contenido de calcio y en el alto contenido de silica que se tiene en los MCS. En relaciones Ca/Si > 1.5, el C-S-H obtenido puede representarse en una estructura desordenada de tipo Jennita ((CaO)_{1.5-1.9}SiO₂·(H₂O)_x) o de tipo Tobermorita con regiones de hidróxido de calcio [30]. Al incorporarse Al en la estructura del gel C-S-H, puede observarse la formación de una estructura del tipo Tobermorita (C-A-S-H), esta incorporación es debido a una alta concentración de Al en la solución y con una relación Ca/Si elevada procedente del gel C-S-H [30].

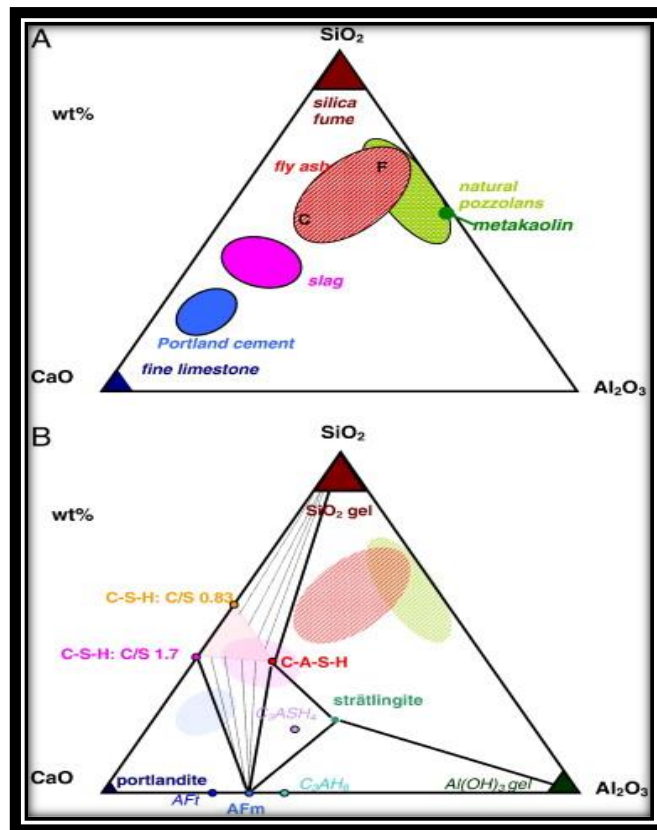


Figura 4. Diagramas ternarios CaO-SiO₂-Al₂O₃: A). De los materiales cementantes y B). De los productos de hidratación [29].

Dependiendo de la composición química y la reactividad de los MCS, estos pueden afectar el monosulfoaluminato cálcico AFm en la formación de la etringita, y otras fases características de la hidratación de los cementos suplementarios, como el monosulfato, monocarbonato o la estratlingita [29]. Esto puede observarse en el diagrama ternario de la Figura 4, al utilizar como material de sustituto humo de sílice, ceniza volante y escoria de alto horno.

1.2.1. Cementos Mezclados *Blended Cement*

Por definición, los *Blended Cement* o los cementos mezclados, son cementos obtenidos por la mezcla de OPC con un mineral o un conjunto de adiciones minerales a base de ceniza volante, escoria de alto horno o humo de sílice, en sustituciones hasta del 60%. El nivel de remplazo en los cementos mezclados donde se utiliza escoria de alto horno puede variar considerablemente. Los contenidos se recomiendan en torno al 50%, los remplazos típicos de ceniza volante andan entre 10% – 30% del peso del OPC, aunque se recomienda remplazos de hasta 50% - 60% [32]. Cuando se utiliza humo de sílice, representa 5%-10% del material cementante. Existen normativas estandarizadas de la ASTM [33, 34, 35] que respaldan la

utilización de estos materiales y algunas puzolanas como sustitutos del OPC. Los cementos mezclados se consideran, en la actualidad, superiores en desempeño a los OPC convencionales debido a las mejoras obtenidas en cuestiones de propiedades.

Tabla 3. Normas y tipos de cementos adicionados disponibles en México y en países de Latinoamérica [36].

TIPOS DE CEMENTOS PORTLAND								
PAIS	Cemento Portland de Alto Horno		Cemento Portland Puzolánico		Cemento Portland Compuesto		Cemento con Escoria de Alto Horno	
	Tipo	Norma	Tipo	Norma	Tipo	Norma	Tipo	Norma
ARGENTINA	CAH	IRAM 50000	CPP	IRAM 50000	CPC	IRAM 50000	CPE	IRAM 50000
BOLIVIA	-	-	-	-	-	-	-	-
CHILE	Cemento siderúrgico	Noh 148	Cemento puzolánico	Noh 148	-	-	-	-
COLOMBIA	Cemento Portland de Escoria de Alto Horno	NTC 121 NTC 321	-	-	-	-	-	-
COSTA RICA	-	-	P	NCR 40	-	-	-	-
ECUADOR	-	-	1P.P	INEN 490	-	-	-	-
EL SALVADOR	-	-	1P	ASTM 595	-	-	-	-
MÉXICO	CPEG	NMX-C-414-ONNCCE	CPP	NMX-C-414-ONNCCE	CPC	NMX-C-414-ONNCCE	CEG	NMX-C-414-ONNCCE
PARAGUAY	S	NP 70	PZ	NP 70	-	-	-	-
PERÚ	-	-	IP	NTP 334 090	-	-	-	-
VENEZUELA	-	-	CPPZ3 y CPCV	COVENN 28	-	-	-	-

Estos cementos son ampliamente utilizados a nivel mundial, en América Latina se tienen una gran variedad de ellos identificados dependiendo del tipo de adición como se muestra en la Tabla 3. En el caso de México las especificaciones del cemento se rigen por la norma NMX-C-414-ONNCCE. De acuerdo a esta norma, hay seis tipos diferentes de cementos: (1) OPC, Cemento Portland Ordinario, el cual puede tener hasta 5% de adición de materiales como algunas puzolanas, escorias de alto horno, humo de sílice o polvo de caliza; (2) CPP, Cementos Portland Puzolánicos, que pueden contener del 6% al 50% de algún

material puzolánico; (3) CPEG, Cemento Portland con Escoria de Alto Horno, que puede contener entre el 6% y el 60% de escoria; (4) CPC, Cementos Portland Compuestos, se componen de clínker, yeso y dos o más adiciones (las adiciones se pueden componer del 6% al 35% de escoria, del 6% al 35% de material puzolánico, del 1% al 10% de humo de sílice y del 6% al 35% de caliza. Independientemente del tipo y la cantidad de material adicionado, la cantidad de clínker y yeso debe ser del 50% al 94%); (5) CPS, Cementos portland con humo de sílice, que recibe del 1% al 10% de humo de sílice; y (6) CEG, Cemento con escoria de alto horno, que puede contener una sustitución de escoria en el rango del 61% al 80%. Además de estos cementos, se pueden presentar características especiales, tales como RS, resistentes a los sulfatos; BRA, que son de baja reactividad álcali-agregado, BCH, de bajo calor de hidratación, B, un cemento Portland blanco [36].

Los cementos aún se dividen en clases de resistencias, desde 20 hasta 40, que denotan las resistencias a la compresión mínimas para los que han sido diseñados a los 28 días de curado de 20 hasta 40 MPa (200 kg/cm^2 hasta 400 kg/cm^2), respectivamente. Hay dos clases más de resistencia, los denominados 30R y 40R, que además de presentar resistencias a la compresión mínima a los 28 días de curado de 30 MPa y 40 MPa, respectivamente, también deben presentar resistencia a la compresión a los 3 días de 20 MPa (200 kg/cm^2) y 30 MPa (300 kg/cm^2), respectivamente [36]. La norma también hace otras especificaciones de resistencias máximas a los 28 días de hidratación para las clases 20, 30 y 30R. El tiempo mínimo de fraguado inicial de todas las clases es de 45 minutos.

1.2.2. Otros Materiales Cementantes Suplementarios

Es posible utilizar otros materiales para sustituir al cemento Portland, estos pueden ser de origen natural o artificial que contengan alta fracción vítrea, comúnmente están basados en sílice que puede reaccionar con calcio liberado durante la hidratación del cemento Portland. Como ejemplos están la perlita, tierras diatomáceas, cenizas de cascara de arroz y sílice vitrificada hidrotermal. En la actualidad estos materiales casi no son utilizados ya que durante un proceso de molienda sus partículas presentan una morfología particular a pesar de que contienen sílice vítrea [37]. Otra forma de sustituir al cemento Portland dentro de materiales cementantes es utilizando filler. De acuerdo con ciertas normativas estándar en varios países es posible hacer un remplazo del clínker de cemento Portland en 15%-35% de un filler. Éste es un material normalmente granular con una distribución de tamaño de partícula similar al que tienen los cementos Portland, el cuál beneficia en las propiedades del material cementante.

Al utilizar un filler en conjunto con un cemento donde los minerales del clinker son muy finos y el contenido de yeso es controlado adecuadamente, se puede obtener un cementante con resistencias a la compresión similares o superiores a las que se alcanzan con los cementos Portland Ordinarios a los 28 días de curado. Además de presentar una durabilidad mejorada ante agentes químicos o a climas extremos [38]. El filler más común utilizado es la caliza, obtenido principalmente del mineral de calcita por medio de pulverización, este es un material muy barato como producto, representando una solución económica para los materiales cementantes [39]. Las calizas son rocas sedimentarias que contienen por lo menos 50% de minerales de calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)$), predominando la calcita. Cuando prevalece la dolomita se denomina dolomía. La caliza es aglomerante, neutralizante, escorificante y fundente, está constituida principalmente por carbonato de calcio que se precipita en lagos, lagunas, plataformas o cuencas marinas, bajo determinadas condiciones ambientales. También se originan calizas por la acción de ciertos organismos que secretan o están formados por carbonatos de calcio y constituyen arrecifes como los coralinos, o bien, otros depósitos calcáreos [40]. La caliza generalmente es cristalina y dura, pero se raya con la navaja y afervece activamente con los ácidos, especialmente con el HCl.

Las calizas pueden alcanzar modificaciones esenciales durante su compactación, a causa del rellenado de los espacios huecos por carbonatos de nueva formación y por una recristalización general de la calcita existente, de modo que las estructuras sedimentarias y los fósiles se borran hasta hacerse irreconocibles. Su utilidad práctica cobra relevancia en los materiales de construcción, es quemado hasta producir cal y empleado como medio de abono [39]. En la técnica, las piedras calizas bien compactadas también son denominadas mármol, que se emplea como piedras talladas para revocar. Como materiales suplementarios, en la industria del vidrio y siderúrgica y medio de limpieza en la industria azucarera. Por su importancia comercial, los principales derivados de las calizas son: la cal, el carbonato de calcio y en la fabricación de cemento. La cal es el producto que se obtiene calcinando la piedra caliza por debajo de la temperatura de descomposición del óxido de calcio [40]. En ese estado se denomina cal viva (óxido de calcio) y si se apaga sometiéndola al tratamiento de agua, se le llama cal apagada (hidróxido de calcio).

El carbonato de calcio es un producto que está constituido químicamente por CaCO_3 , el cual se extrae de rocas calizas, puede existir de diferentes variedades comerciales: Molido y precipitado. El carbonato de calcio molido es el compuesto químico CaCO_3 , obtenido por la molienda de la roca caliza, empleado principalmente para la fabricación de materiales

cerámicos como el cemento. El carbonato precipitado es el compuesto químico de fórmula CaCO_3 , obtenido por la precipitación del calcio en forma de carbonato [41]. Tiene menos impurezas, más brillo y morfología controlada, es usado como relleno y extensor en plástico, pintura, papel y adhesivos; así como en productos para aplicación en alimentos y farmacéutica. Otras aplicaciones en que puede usarse, es en recubrimientos y elastómeros. La manera de obtenerlo es por medio de carbonatación, el proceso consiste en pasar CO_2 en forma de gas a una solución de lechada de cal.

1.2.3. La caliza adicionada al cemento Portland

En la producción de cemento, la utilización de caliza es esencial como materia prima para su fabricación. El cemento es un material aglutinante con finura similar al talco que tiene caliza como materia prima base, formado por diversos cristales y vidrios que al mezclarse con el agua producen una jalea de hidrosilicatos de calcio, excelente pegadura capaz de unir fragmentos pétreos para formar un conglomerado moldeable, durable, resistente e impermeable a voluntad [41], adaptable a diversos usos. Cuando la caliza es incorporada en el clínker del cemento Portland es importante tomar en cuenta que las propiedades del material resultante estarán influenciadas, entre otras cosas, por la distribución del tamaño de partícula de los constituyentes, ya que puede impactar en la reología, en el volumen de vacíos y en la demanda de agua [41,42]. Al mezclar la caliza con el cemento, se tiene como resultado un cementante con una finura Blaine generalmente más elevada que la del cemento Portland, por el hecho de que la caliza es un material granular más denso. Por lo que, es necesario un tratamiento previo a su utilización en el cemento. Se trata de realizar una molienda para llegar a una finura similar o inclusive superior a la del cemento Portland con el fin de mejorar la reactividad del cemento resultante.

Con una finura optima, la caliza puede reducir la demanda de agua, brindar una mejor trabajabilidad y un incremento en las resistencias mecánicas. Cuando la caliza no es lo suficientemente fina, puede ocurrir un espaciamiento entre las partículas y generar un incremento de los vacíos entre dichas partículas, ocasionando un incremento en la absorción de agua y con esto un decremento de la resistencia [43, 44]. La caliza además de poder actuar como un filler inerte también puede participar como acelerador de las reacciones de hidratación. Estas últimas, debido a que las partículas finas promueven la hidratación de silicatos por efecto de la formación de sitios de nucleación a partir de la precipitación del gel de C-S-H [44-46].

El carbonato de calcio (CaCO_3) procedente de la caliza puede reaccionar con el aluminato tricálcico (C_3A) del cemento Portland para formar diferentes fases hidratadas de carboaluminatos. Pero, solamente una pequeña fracción es la que tiende a reaccionar. Sin embargo, cuando en los cementos se tiene un incremento en el contenido de sulfatos, esa fracción pequeña de la caliza tiende a ser poco reactiva [47-49]. Esto debido a que la reacción que se presenta con la caliza es para la formación de fases hidratadas del tipo monocarboaluminatos principalmente de calcio. Cuando se tiene alto contenido de sulfatos, se tiende a reaccionar primero con los aluminatos para la formación de etringita o monosulfoaluminatos. Con la formación de monocarboaluminatos se observan mejoras en algunas propiedades del cemento, ya que, sirven para estabilizar la fase de etringita, ayudan a incrementar el volumen de los productos de hidratación y reducen la porosidad, representándose en mejores propiedades mecánicas y durabilidad ante los agentes químicos [50]. La incorporación de caliza en mezclas de cemento Portland puede tener un efecto importante en los tiempos de fraguado. Esta influencia está relacionada con la finura: mientras más fina es la caliza, el decremento de los tiempos de fraguado es más evidente. Con adiciones bajas de caliza en un rango del 5% de sustitución en peso de cemento Portland, se puede obtener una reducción potencial del falso fraguado [47, 51].

Además de influir la caliza sobre los tiempos de fraguado, también lo hace con el calor de hidratación y en las reacciones vinculadas en el proceso, cuando la caliza actúa como sitio de nucleación de los productos de hidratación, incrementa considerablemente el calor de hidratación en edades tempranas [52,53]. Generalmente, la influencia de la caliza sobre el calor de hidratación puede observarse en las primeras 48 horas, cuando se genera el efecto de dilución o de nucleación. Esta influencia es muy importante en las primeras edades de la hidratación, contribuyendo en las reacciones y en la formación de carboaluminatos y en una reducción del periodo de inducción [54].

De la misma forma en que la caliza se ha incorporado dentro de los sistemas cementantes a base de clinker de cemento Portland, también ha servido como adición de otros tipos de cementantes alternativos al Portland, donde su principal materia prima consiste en subproductos industriales que bajo una alta alcalinidad pueden obtener propiedades cementantes [55]. Por el hecho de no utilizar cemento Portland para su fabricación, parten necesariamente de procesos químicos o mecano químicos para producir una reacción y crear productos de hidratación con comportamientos similares a las de otros materiales cementantes.

En sistemas cementantes alternativos se ha demostrado que la adición de caliza mejora considerablemente el desarrollo de resistencias mecánicas y favorece el proceso de reacción de los precursores para la formación de productos de hidratación [56, 57]. La caliza al estar en ambientes altamente alcalinos no tiende a disolverse, como pasa en los cementos portland. Por lo que actúa como un material inerte de relleno, promoviendo a la formación de estructuras más compactas y una mejor distribución del tamaño de partícula, reflejándose en mejoras en cuanto a las resistencias mecánicas y a la trabajabilidad.

1.3. Cementantes Alternativos

Al igual que los materiales suplementarios surgen a base de la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que ayuden en la innovación y en la mejora de las propiedades positivas de los cementos Portland. Se busca que la implementación de nuevas alternativas al cemento Portland que, además de reducir el consumo energético y el impacto medio ambiental asociados a la producción del cemento, también brinden un beneficio tecnológico. Esto al resolver la problemática de durabilidad ante los ambientes agresivos a los que el cemento Portland no es capaz de resistir. Se trata de materiales cementantes alternativos, donde la utilización del cemento Portland no es necesario para su fabricación. Principalmente, se puede partir de un residuo o subproducto industrial, o de materiales sintetizados como los cementos de aluminato de calcio, de sulfoaluminato de calcio, los supersulfatados, los belíticos y los activados alcalinamente [58, 62, 64].

1.3.1. Cementos de Aluminato de Calcio (CAC) y de Sulfoaluminato de Calcio (CSA)

Los cementos de aluminato de calcio son una clase de cementos que contienen principalmente un monoaluminato de calcio y $C_{12}A_7$ o CA_2 . Contiene cantidades bajas de sílice en forma de C_2S (belita) y/o C_2AS (gelenita), también puede contener ferrita en forma de C_4AF con variación de la relación A/F. Los CAC presentan varias ventajas en comparación con los cementos Portland, incluyendo rápido desarrollo de resistencias mecánicas, resistencias a la abrasión, al ataque por sulfatos y a la reacción álcali-sílice [58]. Además de reducir las emisiones de CO_2 en comparación con la fabricación del cemento Portland, se utilizan principalmente como refractarios en la fabricación de piezas cerámicas para pisos o en la fabricación de morteros de endurecimiento rápido.

A pesar de que los CAC tienen más de 100 años desde su descubrimiento, no son ampliamente utilizados como los cementos Portland, esto podría ser debido a que con el paso del tiempo ocurre una conversión de fases metaestables a una estable, produciendo un material con mayor porosidad y como consecuencia un decremento de la resistencia [58]. En cementos Portland las temperaturas de curado afectan el grado de reacción, pero en los CAC, las temperaturas durante la hidratación impactan directamente en la formación de las fases y en el grado de transición de hidratos metaestables a estables. Las fases de CAH_{10} y C_2AH_8 se forman a temperaturas bajas de aproximadamente 15°C donde prevalece el CAH_{10} ; y a temperaturas por encima de los 30°C la fase que prevalece es C_2AH_8 . Sin embargo, estas fases son inestables [59, 60]. A temperaturas mayores a los 70°C se forma una fase termodinámicamente estable denotada como C_3AH_6 , la cual se encarga de darle las propiedades necesarias para su utilización como material cementante [61]. Al pasar de CAH_{10} hasta C_3AH_6 , se produce un cambio de volumen importante que repercute negativamente en el desarrollo de las resistencias mecánicas.

Los cementos de sulfoaluminato de calcio contienen principalmente yélimita en su composición, entre un 30% y 70%. Generalmente son utilizados en China desde hace 30 años [62]. Para su fabricación se tienen dos tipos de clínker: uno a base de sulfoaluminatos belíticos ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ y C_2S) y otro a base de ferroaluminatos ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, C_4AF y C_2S). Estos clinkers son intergranulares con diferentes niveles de sulfato de calcio, obteniéndose un endurecimiento rápido, resistencias mecánicas elevadas y expansiones considerables. Los CSA se han utilizado en China por su bajo costo, en la fabricación de concretos para puentes, concretos prefabricados como vigas y columnas, concreto reforzado con fibras de vidrio, construcciones a baja temperatura y concreto bombeado [63].

Los cementos de aluminatos de calcio, tanto CAC como CSA, presentan un alto contenido de alúmina en su composición química y esa composición química es fundamental para la obtención de buenas propiedades mecánicas y de durabilidad. De la misma manera existen otro tipo de materiales cementantes donde es de vital importancia la composición química rica en alúmina, aunque en estos también juega un papel importante el contenido de otros elementos como la sílice [64, 65]. Estos materiales alternativos a diferencia de los anteriormente mencionados necesitan además de agua para crear una reacción química, de un activador alcalino que funciona como precursor de la reacción, conocidos como cementos alcalinos o alcalinamente activados que presentan una opción viable para la tecnología del cemento.

1.3.2. Cementos Alcalinos

Los cementos alcalinos en la actualidad presentan una creciente atención como una alternativa al cemento Portland, debido a que algunos de estos materiales pueden presentar resistencias mecánicas altas y una mejora considerable a la durabilidad cuando son expuestos tanto en ambientes normales como en agresivos [64-66]. El proceso de fabricación de estos materiales consiste en una fuente de aluminosilicato (como las cenizas volantes, las escorias de alto horno, humo de sílice o metacaolín) que por medio de un proceso de disolución química y a partir de un activador alcalino, se genera producto de la reacción un gel de hidratación que puede presentar una red estructural tridimensional. A estos materiales comúnmente se les denomina polímeros inorgánicos o geopolímeros, aunque este último término sea menos aceptado [67].

Los cementos activados alcalinamente se pueden utilizar en una gran variedad de aplicaciones, como prefabricados o como concretos *in situ*. Como activadores alcalinos, los más comúnmente utilizados son los compuestos de MOH y $\text{M}_2\text{O} \cdot r\text{SiO}_2$, donde M es Na^+ o K^+ . Para la activación alcalina de materiales con alto contenido de calcio, como las escorias de alto horno, pueden ser efectivos y más rentables económicamente, los activadores a base de sales como Na_2CO_3 y Na_2SO_4 [68, 69]. Para el diseño de mezclas de concreto a base de cementos alcalinos pueden basarse en la técnica que se emplea para los concretos a base de cemento Portland. Particularmente, en términos de la utilización de los agregados, el cementante tiene que ser designado y optimizado para cada caso, dependiendo de la química de los precursores, la mineralogía y la finura [67]. Los tiempos de fraguado presentan una tendencia similar a los tiempos alcanzados por los concretos a base de cementos Portland, los cementos de escorias activadas alcalinamente tienden a endurecer rápidamente, y en varios casos se utilizan para regular los tiempos de fraguado.

Los materiales a base de ceniza volante regularmente necesitan de un curado acelerado para acelerar la reacción de hidratación y, por ende, el endurecimiento de la mezcla. Pero este tratamiento depende del diseño de la mezcla, particularmente del activador empleado y del contenido de agua, así como de la reactividad de la ceniza. Las cenizas con bajo contenido de calcio pueden ser combinadas con activadores que benefician la reactividad para generar altas resistencias mecánicas a temperatura ambiente [70, 71]. El término material activado alcalinamente es la clasificación más amplia que abarca cualquier material cementante que se produce con la reacción de una fuente alcalina (en estado sólido o en disolución) con un sólido

en polvo de silicato [72]. Estos materiales pueden ser silicoaluminatos con altos o bajos contenidos de calcio, como las escorias de alto horno o las cenizas volantes, respectivamente.

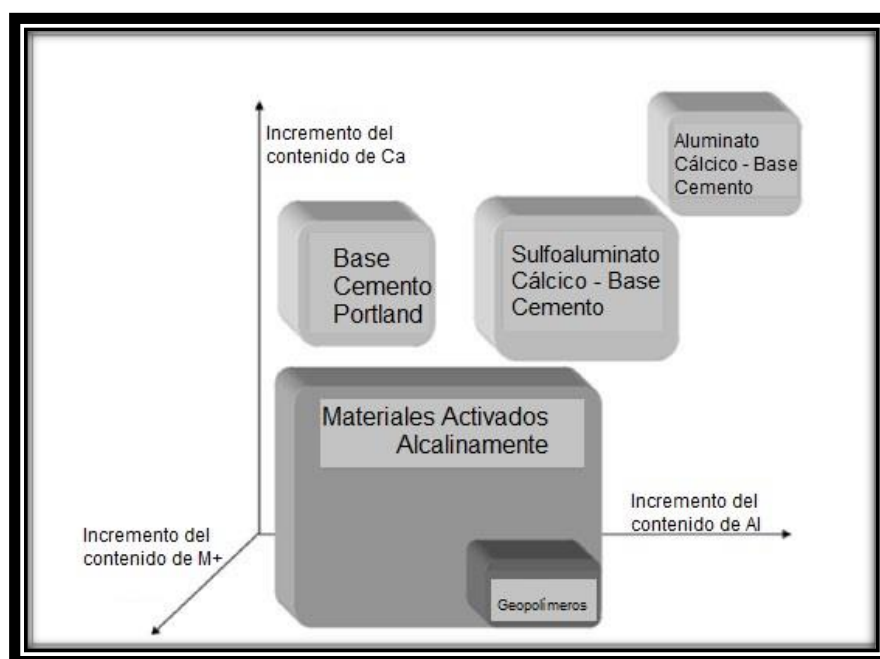


Figura 5. Clasificación de los materiales alcalinamente activados [73].

Con base en lo anterior, las activaciones alcalinas se pueden clasificar en relación con su contenido de calcio (ver Figura 5), en bajo o alto calcio, ya que, dependiendo de este elemento, los productos de hidratación obtenidos son de diferente naturaleza. Por lo tanto, los materiales cementantes tienen sus diferencias, en cuestiones de resistencias mecánicas y otras propiedades físico-químicas.

En las escorias de alto horno activadas alcalinamente, se obtienen geles ricos en calcio, denominados C-A-S-H, gel de aluminosilicato cálcico hidratado. Este gel es considerado como similar al que se tiene en los cementos Portland hidratados, con la diferencia de la inclusión del Aluminio dentro de su estructura, lo cual le da un cambio de la estructura a una tridimensional. Otra diferencia es el contenido en las relaciones CaO/SiO_2 , siendo menores en los geles C-A-S-H, en el rango de 0.9 – 1.2, en comparación con la relación CaO/SiO_2 del gel C-S-H de 1.5 – 2.2 [74]. La naturaleza de la formación del gel C-A-S-H está ampliamente relacionada con el activador alcalino que se utiliza. Cuando se utiliza NaOH como activador alcalino se obtiene un material cementante con una relación mayor de CaO/SiO_2 , y un mejor ordenamiento estructural que el gel C-A-S-H obtenido cuando se utiliza como activador alcalino es a base de silicato de sodio, ya que la estructura del gel se asemeja a la estructura de la tobermorita [74].

En lo que respecta al uso de cenizas volantes, como se ha hecho mención en los apartados anteriores, es un residuo ampliamente utilizado como material cementante, debido a

su bajo costo y a su gran disponibilidad. Sin embargo, la naturaleza de las cenizas volantes, al igual que su composición mineralógica y química, van a influir en el producto final obtenido [74]. Como ocurre con los cementos activados a base de escoria, los activadores alcalinos juegan un papel muy importante para la obtención de los geles de hidratación. Como principal producto de la reacción que se tiene en los cementos de ceniza activados alcalinamente, es un gel del tipo N-A-S-H, un silicoaluminato hidratado, que presenta un arreglo estructural tetraédrico a partir de silicio y aluminio alternados a lo largo de toda la cadena polimérica. Debido a que las cadenas formadas se entrecruzan, se generan cavidades que ayudan al posicionamiento de cationes alcalinos, encargados de la estabilización de cargas responsables de la estabilización de la estructura.

Además de la obtención de este gel, también se han presentado productos de reacción que se consideran secundarias, como zeolitas, hidroxisodalita, zeolita tipo P, chabacita-sódica y faujasita [75]. La temperatura de curado, así como el tiempo de hidratación y el activador alcalino empleado, son factores de importancia que determinan la naturaleza del tipo de gel de N-A-S-H que se obtiene de la activación. Los tiempos de fraguado largos, dan lugar a sistemas cementantes ricos en sílice, que favorecen el desarrollo de resistencias mecánicas finales. Cuando se utiliza como activador silicato sódico, la sílice procedente de su composición al ser altamente soluble, forma parte del propio gel N-A-S-H [76].

La cinética de reacción del gel N-A-S-H obtenido en los cementos activados alcalinamente con bajos contenidos de calcio, parten de procesos de disolución/precipitación. Conceptualmente, este proceso puede ser descrito en términos de un modelo polimérico similar al propuesto para las reacciones que se generan en la formación de ciertas zeolitas: Inicialmente: el Al y Si se disuelven en el medio reactivo para la formación de un poli-hidroxi-silicoaluminato complejo [77]. El producto final es un hidrato de aluminosilicato alcalino (un gel del tipo $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o gel de N-A-S-H), con una estructura tridimensional que, en una escala atómica nanométrica, se asemeja a una estructura zeolitica a nanoescala [78]. Tanto el Al como el Si que se encuentran en este producto son coordinados tetraédricamente y los álcalis (Na^+ o K^+) que compensan la carga eléctrica generada por la sustitución del Al^{3+} por el Si^{4+} está alojado dentro de los huecos en esta red tridimensional. Los grupos hidroxilos al final del proceso se encuentran en la superficie del gel, aunque su presencia tiene escaso impacto en el desarrollo microestructural [78]. La activación alcalina de aluminosilicatos es completamente diferente del proceso químico involucrado en la hidratación del OPC, donde el principal producto de la reacción es un tipo de gel de silicato de calcio (C-S-H) o $(\text{CAO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$.

En el 2005, Fernández-Jiménez y Palomo procesaron un modelo gráfico para el diseño microestructural de cementos de aluminosilicatos alcalinos (basados esencialmente en los análisis de MAS-NMR y FTIR). El modelo describe las etapas en la activación alcalina de los aluminosilicatos y es consistente con la descripción química de Glukhovsky [79], quien propuso un mecanismo general para la activación alcalina de materiales con contenido de sílice y alúmina reactiva. El mecanismo del modelo de Glukhovsky se compone de reacciones de descomposición-coagulación-condensación-cristalización. El primer paso consiste en una ruptura de los enlaces covalentes Si-O-Si y Al-O-Si, lo que ocurre cuando el pH de la solución alcalina se incrementa, por lo que, los grupos se transforman en una fase de coloide. Después, se produce una acumulación de los productos destruidos, que interactúan entre ellos para formar una estructura coagulada, que conducirá a una tercera fase en la generación de la estructura coagulada y cristaliza.

1.4. Cementos Híbridos

Los cementos activados alcalinamente pueden ser identificados en diferentes categorías, dependiendo de los precursores que los constituyen: Cementos de escorias alcalinamente activados, cementos de puzolanas alcalinamente activados, cementos de caliza/puzolana alcalinamente activados, cementos de aluminato de calcio alcalinamente activados y OPC alcalinamente activados con adiciones puzolánicas (cementos híbridos) [80-82]. Estos últimos surgen de la mezcla del cemento Portland más los cementos alcalinos, ya que con la adición de un activador alcalino en los cementos Portland convencionales se pueden mejorar las propiedades del material resultante en edades tempranas, principalmente [83]. Investigadores como Palomo y Fernández han afirmado que la adición de una fuente extra de calcio reactivo, como el cemento Portland, dentro de los cementos activados alcalinamente, permite que el producto final endurezca a temperatura ambiente y sin la necesidad de emplear temperatura de curado inicial. A estos materiales cementantes se les denomina cementos híbridos [84], diferenciándose de los *blended cements* por su bajo contenido de cemento Portland (20% – 30%); y de los cementos de ceniza activados alcalinamente, debido a su temperatura de curado inicial, como se muestra en la Figura 6.

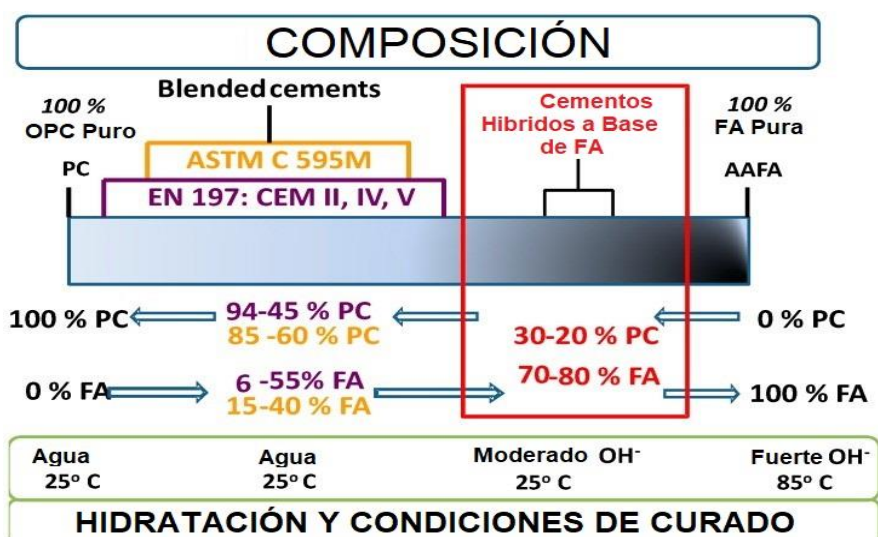


Figura 6. Posición de los cementos híbridos a base de ceniza volante, en la zona del Cemento Portland puro (OPC) – Activación alcalina de ceniza volante [85].

Los cementos híbridos pretenden combinar las características positivas de los materiales con cemento Portland tradicional con las que se obtienen los materiales alcalinamente activados, generando nuevos materiales con mayor durabilidad y propiedades mecánicas debido a la coexistencia de una mezcla de los productos de hidratación (una mezcla de un gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) y de un aluminosilicato (N-A-S-H o C-A-S-H)). Hasta la fecha, los estudios han demostrado que en presencia de Ca y un alto pH, la precipitación del C-S-H o del C-A-S-H es garantizada, mientras que a un pH inferior a 11.5 la presencia de Ca no es lo suficientemente efectiva como para degradar el gel de N-A-S-H y permitir el intercambio iónico con el Na⁺ para favorecer a la formación de un gel C-A-S-H a partir del N-A-S-H. Por lo contrario, esto puede producir un gel capaz de absorber el calcio presente conduciendo a estructuras del tipo tridimensionales del gel amorfo (N,C)-A-S-H [86]. Los cuales pueden presentar desestabilización química dependiendo del pH del medio donde se encuentren y del contenido de Calcio presente, específicamente a pH mayores a 12.

1.4.1. Hidratación de los Cementos Híbridos

Como ya se ha mencionado, el término cemento híbrido involucra una pequeña cantidad de OPC en el rango del 20-30% y del 80-70 % correspondiente a un material silicoaluminoso. Cuando se trata de la ceniza volante en los materiales cementantes puzolánicos, la reacción de la ceniza volante es considerablemente lenta. Sin embargo, la cinética de hidratación de la

ceniza es más rápida en cementos híbridos, específicamente cuando se trata de las esferas de tipo cenosferas y en algunas plenosferas más pequeñas [85].

Uno de los aspectos importantes sobre el proceso de hidratación de los cementos híbridos, es el activador alcalino. Cuando se utiliza NaOH como activador, se ha presentado la inhibición de la hidratación de los silicatos de calcio presentes en el clínker del OPC y, por lo tanto, de la formación de portlandita a los primeros 28 días. Los principales geles de hidratación de estos materiales cementantes, (N-A-S-H y C-S-H) son corroborados por diferentes técnicas de caracterización. En investigaciones previas se ha determinado la presencia de la formación de estos dos geles a partir de RMN de Si y Al, y en algunos casos se ha observado su presencia por FTIR, mostrándose bandas de absorción entre los 960 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} , atribuidas a la combinación de ambos geles. Esto con base en investigaciones de Palomo *et.al.* (2007) [87]. En presencia del álcali proveniente del activador (NaOH), se espera que se forme como principal gel de la hidratación un N-A-S-H, junto con cantidades pequeñas del gel de C-S-H, ambos a edades tempranas. Con la disminución de la alcalinidad de la fase líquida como resultado de la carbonatación y la hidrólisis alcalina de las fases de la ceniza volante vítreas, la estabilidad del gel de C-S-H, aumente. Sin embargo, con la liberación de Al soluble de la ceniza volante, un gel de tipo C-A-S-H prevalece sobre la formación del gel de C-S-H [88, 89].

El uso de activadores con diferentes grados de alcalinidad tiene un impacto directo en la cinética de reacción. La utilización de activadores altamente alcalinos favorece la disolución de la ceniza sobre el clínker del OPC, mientras que en los medios moderadamente alcalinos se favorece la hidratación del Clínter y se retarda la disolución de la ceniza. Sin embargo, con el tiempo, los principales productos de la reacción detectados son los más termodinámicamente estables, independientemente del tipo de activador utilizado. En sistemas híbridos con alto contenido de ceniza volante y bajo OPC, el resultado es una mezcla de geles del tipo C-A-S-H + (N,C)-A-S-H [89].

El proceso de hidratación de los cementos híbridos consta de diferentes etapas que siguen el principio de disolución/precipitación. Este mecanismo se ha basado en estudios sobre el proceso de hidratación de diferentes tipos de cementos híbridos, utilizando técnicas de caracterización RMN de Si^{29} y/o Si^{27} y algunas pruebas de TEM/EDX, observado que los geles obtenidos a edades tempranas (N-A-S-H y C-S-H) se transforman con el paso del tiempo en un gel de tipo C-A-S-H [90]. La evolución del proceso de hidratación comienza con la disolución de la fuente de aluminosilicato y de los silicatos de calcio en la solución alcalina, con la liberación constante de una variedad de especies iónicas disueltas. El medio alcalino se satura

con iones que no están distribuidos uniformemente, sino que exhiben concentraciones locales de varias especies, dependiendo de la naturaleza de las partículas más cercanas (Figura 7a).

Cuando estas concentraciones locales alcanzan la saturación, los geles C-S-H y N-A-S-H precipitan simultáneamente (reacciones competitivas), aunque aún no se ha determinado cuál precipita más rápidamente (Figura 7b). A medida que avanza la reacción, más grupos de Si-O se disuelven del aluminosilicato inicial y del silicato de calcio del cemento o la fuente de clinker, elevando la concentración de silicio en el medio de reacción y con ello la captación de silicio en ambos geles (Figura 7c).

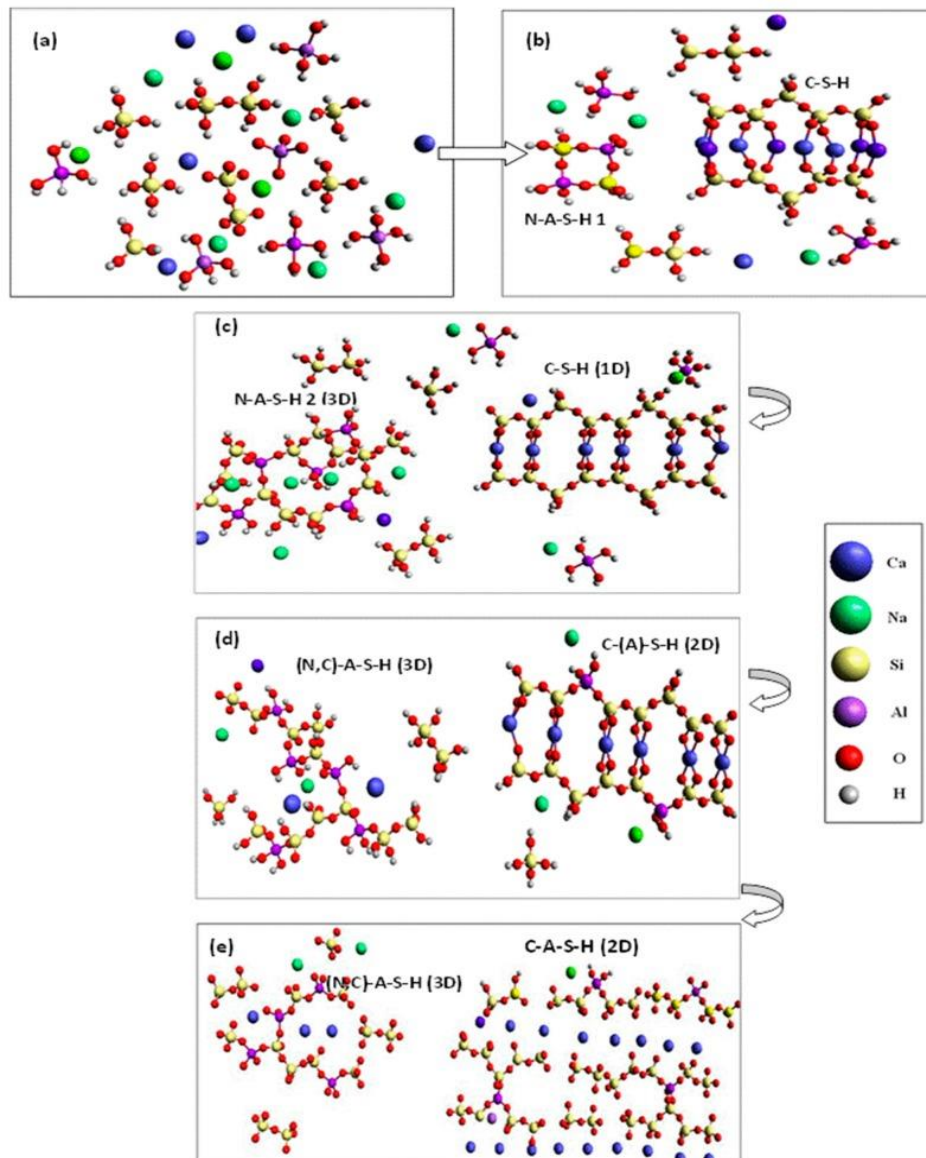


Figura 7.- Mecanismo de hidratación de un cemento híbrido [85].

Al mismo tiempo, los iones de Ca^{2+} y Al^{3+} presentes en la solución acuosa comienzan a difundirse a través de la matriz cementante, ya endurecida. Un pequeño número de iones de

Ca^{2+} (no absorbidos en el gel C-S-H) interactúan con el gel N-A-S-H para formar un gel (N,C)-A-S-H. El calcio reemplaza los iones de sodio a través del intercambio iónico de manera similar a como ocurre en las zeolitas o en las arcillas, conservando la estructura tridimensional del gel (N,C)-A-S-H [91, 92]. De manera similar, el gel de C-S-H que se forma a partir de los silicatos procedentes del clinker o del cemento portland, lleva el aluminio a su composición, de preferencia, en posiciones de puente, lo que produce con el paso del tiempo un gel de tipo C-A-S-H a medida que aumenta el contenido de aluminio (Figura 7d) [93, 94].

El calcio continúa difundándose por la porosidad de la matriz cementante e interactúa con el gel de (N,C)-A-S-H. El efecto polarizante del Ca^{2+} necesario para formar enlaces de Si-O-Ca, distorsiona los enlaces de Si-O-Al, lo que induce a la tensión y por último a una posible ruptura. En la actualidad, existen dos hipótesis que pueden explicar los mecanismos de intercambio iónico entre los diferentes geles producidos en este tipo de sistemas cementantes: a). La sustitución de un Al^{3+} y un Na^+ por dos Ca^{2+} ; y, b). El reemplazo de dos iones de Na^+ por un Ca^{2+} [95]. A medida que el gel N-A-S-H libera aluminio, se formarán estructuras menos polimerizadas (geles de tipo C-A-S-H) y al mismo tiempo, ese gel C-A-S-H formado en etapas anteriores incorporará más iones de silicio y aluminio en posiciones puente (Figura 7e).

1.4.2. Efectos del Activador Alcalino en la Hidratación de los Cementos Híbridos

La compatibilidad de los dos geles cementantes C-A-S-H y N-A-S-H tiene implicaciones importantes en los cementos híbridos activados alcalinamente, el cual depende de la alcalinidad del medio en que se encuentra la matriz cementante. A pH altos (arriba de 13.5) y con un alto contenido de calcio el gel de N-A-S-H se puede modificar para conducir a una sustitución parcial de sodio con el calcio y formar geles del tipo (N,C)-A-S-H [96]. El gel de N-A-S-H, en presencia de Ca, es estable a valores en pH menores a 12. A valores mayores de 12, la presencia de calcio favorece a la formación del gel de tipo C-A-S-H en detrimento del gel N-A-S-H. A pH bajo, esta fase se puede comportar como una zeolita en donde se observa un proceso de intercambio de iones en el que el Na es sustituido por Ca hasta la transformación completa de la fase [97]. Con base en esto se puede dividir a la activación alcalina en alta o baja alcalinidad, donde se han hecho algunos estudios al respecto y poder explicar el comportamiento de estos geles basado en los diferentes medios alcalinos.

La gran mayoría de los estudios de hidratación de los cementos híbridos se han realizado con activadores a base de NaOH o una mezcla de este con silicato de sodio, creando un ambiente altamente alcalino. La alta alcalinidad (pH mayores a 13) como se ha visto

anteriormente, favorece notablemente a la activación de las cenizas volantes, ayudando a su disolución [98, 99]. Los activadores alcalinos, tales como el NaOH, propician la hidrólisis de los enlaces Si-O y Al-O (actuando los iones de OH^- como catalizadores), mientras que la presencia de sílice soluble en la forma de iones de silicato mejora la velocidad de polimerización de las especies iónicas presentes en el sistema. En lo que respecta a la hidratación del cemento Portland, ésta se ve afectada por la alta alcalinidad (principalmente la alta concentración de los iones de OH^-) y por la presencia de sílice soluble [100, 101].

Varios autores que han analizado el comportamiento del cemento híbrido a edades tempranas (1 a 28 días), han observado que cuando el material se hidrata en presencia de diferentes concentraciones de activadores, la alta alcalinidad favorece la formación de geles de tipo N-A-S-H/(N,C)-A-S-H en detrimento de los geles de C-S-H e inhibe la formación de la portlandita. La formación del gel de C-S-H se ve favorecida por una alcalinidad más leve o suave [102-104]. En sistemas que contienen grandes cantidades de cenizas volantes y bajas proporciones de clinker de cemento Portland, el resultado es una mezcla de geles de tipo C-A-S-H y (N,C)-A-S-H. Sin embargo, la proporción de cada gel depende del activador alcalino. Cuando se usa un activador suave, se generan geles de tipo C-A-S-H, con una presencia minoritaria de geles de tipo (C,N)-A-S-H [105].

Algunos argumentos en contra del uso de cementos activados con álcalis se han centrado en cuestiones prácticas de salud y seguridad relacionadas con la preparación y el almacenamiento de soluciones fuertemente alcalinas en las fábricas de construcción. Dado que los cementos activados alcalinamente a menudo se promocionan como una alternativa de bajo CO_2 , la huella de CO_2 asociada a los activadores alcalinos se ha sometido a crítica [106]. La fabricación de NaOH y Na_2SiO_3 es un proceso bastante intensivo en energía. Como regla general, Duxson *et. al.* Sostuvieron que la huella de CO_2 del NaOH fabricado y el Na_2SiO_3 se mantiene en alrededor de 1 ton de CO_2 /ton. Además, en sistemas híbridos alcalinos, los activadores altamente alcalinos parecen afectar adversamente la estabilidad del gel de C-S-H, la cinética de la hidratación del silicato de calcio del clinker o de ambos. El resultado ha sido un creciente interés en las formulaciones híbridas de cemento alcalino “solo para agregar agua”, en las que se utilizan álcalis más suaves [107]. Esto debido a que, para desarrollar una industria de materiales cementantes alternativos, es necesario obtener una mayor aceptación de la tecnología por parte de los fabricantes y usuarios como producto final. Es decir, las ventajas y/o virtudes técnicas deben satisfacer el valor comercial y ambiental de la tecnología, que debe cuantificarse de manera tal que se pueda incorporar con precisión para darle un valor.

Los activadores levemente alcalinos comúnmente utilizados para hidratar estos cementos híbridos incluyen sales ácidas débiles (carbonato de sodio) y algunas consideradas fuertes (sulfato de sodio). Mientras que las soluciones de NaOH generan valores de pH por encima de 13.5, los medios que contienen estos activadores más suaves muestran valores de entre 7 y 13 [108, 109]. Las sales inorgánicas más utilizadas son sales de Na^{2+} y de Ca^{3+} con aniones de tipo OH^- , F^- , CO_3^{2-} , O_4^{2-} y PO_4^{2-} . El efecto de tales sales, posiblemente puede atribuirse a su reacción sinérgica con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las concentraciones más bajas de iones de calcio favorecen la precipitación de la sal de calcio inorgánica generada, desplazando el equilibrio hacia la derecha y haciendo que el activador sea más efectivo [110, 111].

Otra de las ventajas de las sales inorgánicas sobre los activadores altamente alcalinos (como NaOH y el Na_2SiO_3) es que tienen un menor impacto en la reacción de la hidratación del componente de clinker en los cementos híbridos. En estos sistemas, el clinker debe primero reaccionar con agua para generar portlandita (pH aprox. De 12.5), que luego reacciona con la sal inorgánica para generar la sal de calcio insoluble respectiva y $\text{Na}^+(\text{OH})^-$. Es decir, la alcalinidad se genera *in situ* [111]. Un factor intrínseco en el uso de sales inorgánicas como activadores levemente alcalinos es el papel del anión constituyente, particularmente en relación con las fases secundarias que precipitan en estos sistemas.

El uso de Na_2CO_3 como activador, por ejemplo, ha demostrado favorecer la formación de carbonatos y calcita de tipo gaylussita en tiempos de reacción muy tempranos (alrededor de 2h) [110]. Cuando en un estudio posterior se usó Na_2SO_4 para activar cementos, no se observó etringita en ninguna de las edades avanzadas. Como el OPC utilizado en estos sistemas normalmente se mezcla con yeso, en teoría debería haber sido capaz de formar etringita. Sin embargo, incluso en estudios sobre OPC pura, se ha demostrado que la presencia de álcalis previene la formación de etringita, favoreciendo a la formación de otros productos de hidratación [112]. La presencia de álcalis como K_2O y Na_2O , producen una reacción denominada álcali sílice, que genera una reacción con grupos hidroxilos, específicamente con $\text{Si}(\text{OH})_4$, hasta formar un gel (Na,K)-Si-OH, en el que se da un intercambio iónico del Na y K, por Ca. Al utilizarse el Ca libre expuesto en el sistema por esta reacción y los iones OH presentes en el medio, la formación de etringita es limitada por la falta de estos iones necesarios para su formación. En resumen, el tipo de activador utilizado tiene un impacto directo en los productos secundarios que precipitan y en la cinética de la reacción (esencialmente a través del pH generado en el medio), acelerando o retardando la precipitación de los principales productos de la reacción.

1.5. Planteamiento del Problema

En este trabajo de investigación se propone reemplazar al cemento Portland por ceniza volante en sistemas cementantes híbridos de cemento Portland-ceniza volante-caliza y para ello utilizar además de agua, soluciones activadoras de alta alcalinidad (bases como NaOH) y baja alcalinidad (sales como Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $(\text{COONa})_2$), con el fin de determinar la influencia del activante de mezclado sobre la formación de fases y resistencias mecánicas. Se utilizará la ceniza volante como precursor, ya que es un residuo industrial que parece ser prometedor para estos sistemas cementantes, con base en su conocimiento previa a la utilización que se le da en sistemas cementantes adicionados o activados alcalinamente.

La ceniza volante es un subproducto industrial generado a partir de la combustión de carbón a altas temperaturas (1400-1700°C) en las calderas de las centrales eléctricas. Es un polvo fino que se tiene almacenado sin un uso generalizado, por el hecho de ser un material de residuo, solo el 30% de las millones de toneladas que se producen se utilizan principalmente en la industria del concreto como material de relleno o material cementante suplementario o alternativo [113-115]. Sin embargo, por los grandes volúmenes que se generan anualmente de este subproducto es necesario incrementar su uso, buscando nuevas tecnologías donde pueda servir como subproducto sustituyendo algunos recursos escasos o caros [115]. La ceniza volante es un material con gran área superficial, se considera poco reactiva debido a sus características cristalinas que dificulta que se disuelva con facilidad durante el proceso de fabricación de materiales cementantes. Uno de los procesos para incrementar la tasa de reacción es aumentar su área superficial mediante el uso de técnicas de molienda mecánica para llevarla a alcanzar finuras inferiores a 45µm, también se ha utilizado el proceso de tamizado donde se separan las partículas más grandes principalmente de carbón y otras impurezas orgánicas hasta obtener la finura deseada, incrementado así su reactividad [116].

Entre las aplicaciones que se le han dado a la ceniza destaca su utilización como cementante alternativo donde es activada alcalinamente por medio de un proceso de disolución/precipitación, obteniendo productos de hidratación del tipo N-A-S-H [117]. Cuando se adiciona una fuente extra de calcio como CaO, se obtiene un producto de hidratación del tipo C-A-S-H, N-A-S-H o (N,C)-A-S-H [118, 119]. Estos productos de hidratación formados simultáneamente dentro del sistema difícilmente coexisten, ya que la presencia de calcio conduce a la formación de geles del tipo C-A-S-H destruyendo la estructura del gel N-A-S-H en cierto grado por la sustitución parcial de sodio con el calcio para formar geles del tipo (NC)-

A-S-H, ocasionando inestabilidad en los sistemas [120, 121]. Por lo cual, se buscan algunas técnicas para que estos geles coexistan de alguna manera en el mismo medio. Una de estas técnicas sería controlando el pH de la mezcla. Se han hecho investigaciones sobre el comportamiento de estos geles en diferentes valores de pH, llegando a la conclusión que valores inferiores de 12 el gel N-A-S-H se descompone; aunque coexista el C-A-S-H, otra forma es controlando la concentración de CaO. Se ha sabido que altos contenidos de calcio en pH superiores a 12, ocasiona que el gel N-A-S-H se descomponga a favor del gel C-A-S-H [121].

La ceniza volante dentro los cementos híbridos, por ser sistemas que contienen cierta cantidad de clinker de cemento y con sustitución de fuentes de aluminosilicatos, ambos activados alcalinamente, tienden a formar productos de hidratación del tipo (N,C)-A-S-H o geles del tipo (C,N)-A-S-H que son similares en composición [122-124]. Se puede buscar obtener productos de hidratación diferentes a los que comúnmente se tienen, por ejemplo, adicionando polvo de caliza. Esto sucede en los cementos portland adicionados, donde se genera además del hidrato principal C-S-H, un monocarbonato que incrementa el volumen de la fase sólida del cementante. Como consecuencia, un incremento en la resistencia a la compresión se forma con la disolución de la caliza y iones libres de Al_2O_3 al reaccionar el $CaCO_3$ de la caliza con la fase del aluminato tricálcico del cemento Portland [125-127]. Otro de los beneficios que se obtiene al adicionar la caliza es cuando la caliza actúa como medio nucleante para la formación de fases del tipo C-S-H o de los geles de hidratación obtenidos de los cementos híbridos, y/o dando un efecto filler por la finura alcanzada en la proporción de la mezcla, propiciando a la mejora de propiedades mecánicas y físicas de los materiales resultantes.

1.6. Justificación

El uso de ceniza volante ha sido de gran estudio, principalmente, como reemplazo parcial de cemento Portland, reduciendo efectivamente el consumo de cemento y proporcionando una solución para el reciclaje de este subproducto industrial [128, 129]. En la actualidad se ha dado mucho énfasis a la utilización de la ceniza volante en sistemas cementantes activados alcalinamente, siendo una línea de investigación que está obteniendo resultados muy prometedores en términos de las propiedades de los cementos producidos [130, 131]. Las principales diferencias entre este procedimiento y el normal de hidratación del cemento Portland son el alto contenido alcalino y el contenido total de calcio sustancialmente

menor en estos materiales. En estos sistemas, el principal producto de hidratación al que se le atribuyen el desarrollo de resistencia y la durabilidad es un gel del tipo N-A-S-H, una estructura de aluminosilicato alcalino tridimensional [132-134], muy diferente al gel de C-S-H, principal reacción de la hidratación del cemento Portland. Los productos de reacción que se forman durante la activación alcalina de las mezclas de cemento Portland y ceniza volante es un área de interés científico y tecnológico. La compatibilidad entre los geles de hidratación del cementante N-A-S-H, C-A-S-H y C-S-H (los principales productos de hidratación de los sistemas de ceniza volante – cemento Portland activados alcalinamente), es el objeto de estudio de las investigaciones futuras [135, 136]. Se ha sabido que se ha utilizado caliza en sistemas activados alcalinamente para ayudar a la formación de las reacciones de hidratación. Esto a partir de un mecanismo de relleno cuando interactúa con fases que contienen aluminato para formar monocarboaluminatos o carboaluminatos de calcio hidratados, los cuales participan en el desarrollo de propiedades mecánicas, en la trabajabilidad y en las velocidades de hidratación o como nucleantes para la formación de productos de hidratación en materiales cementantes [137].

1.7. Hipótesis

Los cementantes híbridos a base de ceniza volante formarán una mezcla de fases hidratadas insolubles similares a otros cementantes activados alcalinamente junto con C-S-H, mediante la acción química de la disolución de la red vítrea por parte de las soluciones alcalinas. La adición de caliza incrementará la tasa de formación de fases hidratadas insolubles y estables a temperatura ambiente, en cementantes base ceniza volante con una adición máxima de 30% de cemento Portland, los cuales serán expuestos al mismo medio alcalino. La caliza actuará como un nucleante o densificante de la matriz cementante que promoverá la reacción de los materiales base para formar geles del tipo C-A-S-H y/o N-A-S-H que ayudarán al desarrollo de las propiedades mecánicas, la trabajabilidad y durabilidad del material resultante.

1.8. Objetivo General

Determinar el mecanismo de reacción y los productos obtenidos al adicionar caliza a un material cementante híbrido a base de ceniza volante con cemento Portland y su relación con las fases obtenidas por el proceso de activación química utilizando soluciones de baja y alta alcalinidad.

1.8.1. Objetivos Específicos

- Analizar las propiedades mecánicas de los materiales cementantes híbridos resultantes y vincularlos a los mecanismos de hidratación para distintas edades de curado.
- Determinar la naturaleza mineralógica y microestructural de las fases hidratadas de los cementantes híbridos por medio de estudios microestructurales de la matriz formada.
- Evaluar la durabilidad de los cementos resultantes con base en el ataque por soluciones químicas como ácidos y sulfatos.
- Estudiar el comportamiento mecánico de los materiales cementantes híbridos en sistemas de concretos con las diferentes adiciones.

1.9. Alcance

Con el presente trabajo de investigación se pretende obtener un material cementante con buenas propiedades mecánicas, térmicas y de durabilidad en cuestión del ataque por agentes químicos donde los cementos convencionales presentan desventajas, como es el caso de los ácidos y los sulfatos. Uno de los puntos más importantes en la investigación es buscar obtener un material cementante con productos de hidratación que sean estables a temperatura ambiente como (C-A-S-H) o (N-A-S-H) que se vuelven inestables en ciertos ambientes, e identificar la mecánica de formación de los productos de hidratación.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se describen detalladamente los materiales que se utilizaron para la fabricación de los cementos híbridos; los procesos de fabricación; los métodos empleados en dichos procesos; los procedimientos necesarios para las pruebas, algunas normativas para fundamentar los procedimientos y las principales técnicas que se utilizaron para caracterizar los materiales resultantes. Con base en los objetivos planteados fue necesario dividir el trabajo experimental en tres etapas generales: Etapa 1: Fabricación de cementos híbridos con activadores en disolución; Etapa 2: Fabricación de cementos híbridos con activadores sólidos (pastas, morteros y concretos); y Etapa 3: Resistencia ante el Ataque de Agentes Químicos - Elevadas Temperaturas y Fabricación de Concretos Híbridos.

2.1. Etapa 1. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Disolución

En esta etapa se planteó conocer el comportamiento de los cementos híbridos utilizando diferentes tipos de activadores alcalinos. Esto mediante el procedimiento del activador en disolución y previo a la fabricación del material cementante. A partir de esto, se buscó obtener el activador apropiado para utilizarse en las etapas posteriores para la caracterización química, física, microestructural y de pruebas de resistencias mecánicas con base en pruebas preliminares de los sistemas planteados. Para el desarrollo de este proyecto se planteó la utilización de materias primas procedentes de diferentes orígenes: para pruebas preliminares y posterior selección de los activadores apropiados para la fabricación de los cementos híbridos, se utilizaron materiales que se obtuvieron de origen mexicano. Una vez conocido el comportamiento de los diferentes activadores, se seleccionó el más eficiente en cuanto a pruebas de resistencias mecano-físicas para evaluar el comportamiento mecánico, microestructural, cristaloquímico, tanto en pastas como en morteros y, estudiar la durabilidad ante agentes químicos y algunas pruebas mecánicas en sistemas de concretos híbridos. Para esta segunda y tercera parte, teniendo el conocimiento previo de la primera parte experimental, se utilizaron materias primas de origen español, con características similares en cuestión de composición química, con el fin de obtener comportamientos comparables con la primera parte.

Las materias primas que se utilizaron fueron una ceniza volante (FA) como material de subproducto, una caliza (LS) como mineral natural y un cemento Portland (OPC) de carácter comercial y de tipo 40. La FA se obtuvo de una planta carboeléctrica del norte de México, en Nava, en el estado de Coahuila. Por el proceso que involucra su generación, fue necesario

incrementar el área superficial a un tamaño inferior a $32\ \mu\text{m}$. Se utilizó este tamaño ya que, al tamizar con mallas de tamaños inferiores, dejaba de ser eficiente el volumen de FA obtenido como producto final para su utilización. Para obtener este tamaño de partícula se utilizó una separadora vibratoria (Figura 8), marca SWEQUIPOS y modelo LS30C. Las condiciones de uso se basaron en una carga de 5 kg por cada 5 minutos de vibración a 1140 rpm y 220 volts.



Figura 8. Separadora vibratoria de alta energía.

La LS se adquirió de una cantera de la región de Monterrey, México. Por su tamaño granulométrico, fue necesario de una molienda previa a su utilización para obtener un tamaño de partícula inferior a $32\ \mu\text{m}$. Para obtener la finura deseada se utilizó en la molienda un molino de bolas de la marca Swequipos, modelo DM-1 (Figura 9), con una carga de 6kg de material por un periodo de 30 minutos a 1200 rpm.



Figura 9. Molino de Bolas de Alta vibro-energía.

El OPC, por su procedencia de carácter comercial, no necesitó de tratamiento previo a su utilización. Para todas las mezclas de pastas fue un cemento Portland ordinario de clase 40 de CEMEX, México. Los reactivos empleados como activadores alcalinos para esta primera etapa fueron: NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₄, (COONa)₂. Se obtuvieron de grado analítico por medio de la compañía Reactivos y Equipos S.A. de C.V., todos de grado analítico y de alta pureza, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Ficha técnica de los reactivos empleados como activadores alcalinos.

Fórmula	PM	Unidad	Composición % e.p.	Grado Químico	Compañía	Marca	Modelo
Pellets de Hidróxido de Sodio (NaOH) “bajo en carbonatos”							
NaOH	40	g/mol		Analítico	Reactivos y Equipos S.A. de C.V.	Fermont	PQ36932
Na ₂ O	61.9	g/mol	77.5				
H ₂ O	18.1	g/mol	22.5				
Carbonato de Sodio anhidro granular A.C.S.							
Na ₂ CO ₃	105.9 9	g/mol		Analítico	Reactivos y Equipos S.A. de C.V.	Fermont	PQ17902
Na ₂ O	61.9	g/mol	58.2				
CO ₂	44	g/mol	41.8				
Sulfato de Sodio anhidro granular A.C.S.							
Na ₂ SO ₄	142	g/mol		Analítico	Reactivos y Equipos S.A. de C.V.	Fermont	PQ63901
Na ₂ O	61.9	g/mol	43.5				
SO ₃	80	g/mol	56.8				
Oxalato de Sodio A.C.S.							
(COONa) ₂	134	g/mol		Analítico	Reactivos y Equipos S.A. de C.V.	Fermont	PQ46902
Na ₂ O	61.9	g/mol	46.2				
CO ₃	60	g/mol	53.8				

Una vez preparadas las materias primas, se procedió a evaluarlas por diferentes técnicas para conocer sus características de partida, su composición química elemental por medio de óxidos, sus principales fases mineralógicas que las componen, así como su grado de amorficidad que pueda beneficiar en los procesos de reacción. Las principales fases mineralógicas se determinaron por la técnica de difracción de rayos X de polvos, el equipo empleado fue un analizador Bruker advance D8 con detector Vantec y una radiación de Cu K α con excitación de voltaje de 40 kV e intensidad de corriente de 30 mA. Las condiciones de operación fueron de 5-70 °2 θ con un paso de 0.5 °2 θ con un tiempo de incidencia de 2s/paso.

La composición química elemental se obtuvo por Fluorescencia de Rayos X, para el análisis se utilizó un fluorómetro de rayos X marca EPSILON, modelo 3-XL y de alto voltaje, las muestras se prepararon a base de una pastilla con conglomerante de cera analítica en proporciones de 1 g. por 5 g. de muestra. Por granulometría láser se determinó la distribución de tamaño de partícula de las materias primas, el equipo empleado fue un analizador marca Microtract, modelo S3500. El análisis se realizó utilizando una muestra en polvo con una solución de alcohol isopropílico como medio dispersante.

Para poder determinar la eficiencia de los diferentes activadores alcalinos, se procedió a una primera parte experimental que consistió en la fabricación de cementos híbridos activados con diferentes soluciones químicas, partiendo principalmente de 4 reactivos a base de sodio: NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₄, (COONa)₂. En investigaciones donde se ha trabajado con cementos híbridos se ha visto la eficiencia de los materiales resultantes al activar a base de sales y que presentan mayor afinidad de reacción los activadores con sodio, por esta razón se utilizaron estos reactivos como precursores de la activación. Para cada dosificación de las pastas se realizó una disolución con base en la cantidad de agua de la mezcla necesaria para ajustar a una relación L/S constante. Dependiendo del tipo de disolución fue necesaria la utilización de agitación y temperatura. Para los reactivos más susceptibles a disolverse el proceso fue muy sencillo: la cantidad apropiada de reactivo se adicionó en un vaso de precipitado junto con el agua de la mezcla y se agitó durante 10-15 minutos en una parrilla magnética a velocidad constante. Al término, las disoluciones se dejaron estabilizar a temperatura ambiente cubriendo el vaso de precipitado con un vidrio de reloj para evitar la contaminación o la evaporación de algunos componentes de la reacción por la disolución.

En los reactivos poco solubles, como el caso del (COONa)₂, el proceso tuvo cambios: se aplicó temperatura junto con la agitación y el tiempo de agitación se prolongó hasta 25 minutos. Para no tener cambios significativos en el proceso y para poder utilizarlos como activadores en las mezclas de los cementos híbridos, se esperaron 24 horas después de haber realizado la disolución. Una vez pasadas las 24 horas de la disolución, se procedió a la realización de las primeras pruebas preliminares, partiendo de la siguiente forma: se fabricaron pequeños sistemas de pastas con 100 g. de material para llegar a una relación líquido/sólido (L/S) apropiada, considerando como la apropiada, aquella que con base en una inspección visual resultara en la de mejor trabajabilidad y consistencia, llegando a una relación L/S de 0.35 para este tipo de cementos híbridos.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de la primera parte experimental de preliminares, se fabricaron sistemas de pastas con los diferentes activadores alcalinos para

evaluarlos mecánicamente hasta los 90 días de hidratación. La dosificación de las mezclas que se muestra en la Tabla 5, se utilizó para las pastas como máximo el 30% de OPC, 70% de FA y el 10% de LS en adición, con una relación líquido/sólido (l/s) de 0.4 y un módulo $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.1 a 0.3. La concentración del activador utilizada fue la necesaria para ajustarse al módulo deseado en la dosificación de cada uno de los cementos híbridos.

Tabla. 5. Dosificación de los sistemas de pastas híbridas.

Nom	FA	OPC	LS	NaOH	Na_2SO_4		Na_2CO_3	$(\text{COONa})_2$	25°C/24h	l/s	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
A1	60	30	10	X					X	0.40	0.3
A2	60	30	10		X				X	0.40	0.3
A3	60	30	10				X		X	0.40	0.3
A4	60	30	10					X	X	0.40	0.3
B1	70	20	10	X					X	0.40	0.3
B2	70	20	10		X				X	0.40	0.3
B3	70	20	10				X		X	0.40	0.3
B4	70	20	10					X	X	0.40	0.3
C1	70	20	10	X					X	0.40	0.1
C2	70	20	10		X				X	0.40	0.1
C3	70	20	10				X		X	0.40	0.1
C4	70	20	10					X	X	0.40	0.1
D1	70	30	0	X					X	0.40	0.3
D2	70	30	0		X				X	0.40	0.3
D3	70	30	0				X		X	0.40	0.3
D4	70	30	0					X	X	0.40	0.3
E1	70	0	30	X					X	0.40	0.3
E2	70	0	30		X				X	0.40	0.3
E3	70	0	30				X		X	0.40	0.3
E4	70	0	30					X	X	0.40	0.3

Los cementos híbridos se fabricaron en una amasadora mecánica marca *Kitchen*, modelo 5K45SS (ver Figura 10). El procedimiento de mezclado consistió en adicionar las materias primas: OPC, FA y/o LS dentro de la mezcladora, se amasó durante 1 minuto para que se homogenizaran los materiales y posteriormente se agregó la disolución activadora, se mezcló durante 2 minutos más y se finalizó el proceso. Para el moldeo, se utilizaron moldes cilíndricos de 1"x2", llenando en dos capas y compactando por golpeteo con mazo. Posteriormente, se cubrieron con una membrana polimérica (hule de empaque) para evitar la deshidratación de las pastas y se almacenaron en un cuarto de curado a 25°C y con una humedad relativa mayor de 90%, hasta la fecha de rotura.



Figura 10. Mezcladora utilizada para la fabricación de las pastas.

Las pruebas de resistencia a la compresión de los sistemas de pastas a 1, 3, 7, 14, 28, 90 y 120 días de hidratación se realizaron de la siguiente manera: para cada fecha de rotura se tomaron aleatoriamente 3 probetas cilíndricas de la formulación de interés y se midieron las dimensiones de cada probeta usando un vernier, con una precisión de 0.01 mm. Los ensayos se hicieron en una máquina hidráulica universal marca *Instron* con una velocidad de carga constante de 600 kg/min. Las resistencias se obtuvieron con las lecturas proporcionadas por el equipo y el promedio de las tres lecturas.

El proceso de hidratación se detuvo para todos los sistemas de pastas de los cementos híbridos, este proceso se desarrolló para cada edad de curado al día de la rotura. De la muestra del ensayo a compresión se recolectó una pequeña fracción del material fracturado y se colocó en un recipiente de vidrio adicionando acetona para propiciar el desplazamiento de la humedad, después de transcurridas las 24 horas, se retiró la acetona y se colocó el material en un vidrio de reloj. Posteriormente, se metió en un horno a 40°C/24 horas para que se evaporara el excedente de acetona y obtener la totalidad del secado de la muestra. Posteriormente, se seleccionó una parte sólida del material y otra se molió utilizando un mortero de ágata. Luego, el material molido y el sólido se almacenaron en un desecador para evitar contaminación.

2.2. Etapa 2. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Sólido

Esta etapa surgió como resultado de la utilización de un nuevo método para la fabricación de cementos híbridos con una visión de practicidad al momento de hablar tecnológicamente. En la etapa anterior, la activación alcalina se realizó por medio de métodos convencionales de disolución del activador antes de adicionarse en la mezcla, y en este caso,

el activador en estado sólido se adiciona directamente en la mezcla durante la homogenización, haciendo el proceso más práctico al momento de usarse tecnológicamente.

Como se hizo mención en la Etapa 1, las materias primas que se utilizaron para esta parte experimental fueron de origen español, pero con similitud química con las utilizadas en la etapa anterior. Por lo que, se partió de la preparación y la caracterización de las materias primas como se describe en la siguiente sección. Como materias primas se utilizó una FA clase F procedente de una central termoeléctrica de Compostilla y un OPC tipo CEM I 52.5R de calidad comercial obtenido de CEMEX ESPAÑA OPERACIONES S.L.V., de Zaragoza. Para la adición de LS, se utilizó un CaCO_3 como material pétreo y como activador se empleó un Na_2SO_4 (PANREAC). Al igual que en la etapa anterior, fue necesario reducir el tamaño de partícula de la FA, para esto se tomaron en cuenta los resultados obtenidos previamente. Se llegó a la conclusión de que la FA podría ser más eficiente como material cementante, si es posible reducir el tamaño de partícula del material por debajo $32\ \mu\text{m}$. Por lo que, se procedió tamizando por la malla de $20\ \mu\text{m}$ y para hacer una comparación también se utilizó la FA molida por 30 minutos, con el fin de ver cuál de los dos procesos era más eficiente para estos cementos híbridos.

El tamizado de la FA por la malla de $20\ \mu\text{m}$ se realizó implementando el proceso de tamiz eléctrico de barrido de aire para la separación de partículas en productos secos. El equipo empleado fue una tamizadora por aspiración, marca CISA y modelo AJ200N. La cantidad de material empleado fue de 200 g. por un tiempo de aspiración de 1 minuto a una velocidad de rotación del difusor de 100 rpm. La molienda de la FA se realizó mecánicamente por medio de un molino de bolas de alta energía, la cantidad de muestra fue de 15 kg por 30 minutos. Para utilizar la LS como materia prima fue necesario de una molienda en un molino de bolas, marca CENEMESA, modelo WY183 a 1445 rpm, para obtener un tamaño de partícula inferior a $32\ \mu\text{m}$. El proceso consistió en moler una cantidad de 10 kg cada 45 minutos. El tiempo de molienda se estableció tomando una pequeña cantidad de muestra después de cierto tiempo de molienda y pasarla por la malla de $32\ \mu\text{m}$ hasta ver que el material que pasara estuviera por encima del 90%.

La caracterización de las materias primas consistió de análisis por fluorescencia de rayos X (XRF), para determinar la composición elemental, por difracción de rayos X (XRD) para la composición mineralógica, por granulometría láser para determinar la distribución del tamaño de partícula y también se realizaron pérdidas por calcinación para conocer la cantidad orgánica de los materiales. La distribución del tamaño de partícula de todos los materiales se llevó a cabo por medio de un analizador granulométrico COULTER LS 130, con un rango de

medida entre 0.1 y 900 μm . La preparación de la muestra se realizó en polvo utilizando como dispersante alcohol isopropílico para el análisis. La composición elemental de los óxidos principales se determinó por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X en polvos. El equipo empleado fue un espectrómetro Bruker S8 Tiger con un tubo de rayos X con ánodo de Rh y set de cristales LIF (220), LIF (200), PE, XS-55. Software SUPER-Q-MANAGER. Las muestras se analizaron en polvo y para llevar a cabo dicho análisis primero se determinó la pérdida por ignición entre los 100°C y los 1000°C de cada uno de los materiales, de acuerdo a la norma ASTM C114 [138]. La composición mineralógica se realizó para análisis cualitativos y cuantitativos, ambos se determinaron por medio de difracción de rayos X de polvos, el equipo empleado fue un difractómetro, marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con generador de alta tensión de 3 KW y un tubo de rayos X con ánodo de Cu (radiación $\text{CuK} \alpha'_{1,2}$ de 1.540 Å) con una operación de 40 Kv y 50 mA.

El análisis cualitativo se llevó a cabo empleando una rendija de divergencia variable de 6mm en un intervalo de 5 y 60 °2 theta con un time/step de 0.5 s, y un step size de 0.02°. El análisis cuantitativo se realizó utilizando una rendija de divergencia fija de 0.5° en un intervalo de 5 y 70 °2 theta con un time/step de 2s, y un step size de 0.02°. Para la interpretación de los resultados, se realizó el análisis cuantitativo por el método de Rietveld [139], empleando un software (TOPAS) de refinamiento cristalológico de las fases mineralógicas, y ajustando el difractograma experimental con el espectro calculado a partir de las estructuras cristalinas de cada fase. Para la fabricación de los cementos híbridos en sistemas de pastas, se partió de una homogenización previa de los constituyentes de las mezclas mostradas en la Tabla 6, mediante molienda conjunta de las materias primas (ceniza volante molida (FAM), ceniza volante tamizada por la malla de 20 μm (FAT), polvo de caliza obtenido por molienda por 30 minutos (LS) y el cemento Portland 52.5R (OPC)), en un molino de bolas durante 15 minutos. Para la dosificación de estos cementantes híbridos se prepararon mezclas binarias y ternarias manteniendo siempre el contenido de OPC en valores de 20%-30%, en ausencia y presencia de Na_2SO_4 , en sólido.

El proceso de homogenización consistió en adicionar todos los constituyentes (OPC, FA y/o LS más el sulfato de sodio), dentro de un molino de bolas marca JAELSA-MOTIC, modelo N/C con capacidad de 2000 g. durante 15 minutos (ver Figura 11). La relación líquido/sólido (l/s) de las pastas se obtuvo al realizar pequeñas mezclas de 100 g. de material con diferentes cantidades de agua hasta llegar a una trabajabilidad deseada, para este caso, se

tomó como referencia la consistencia que se obtiene con las pastas a base del OPC [140], quedando con una relación L/S de 0.27 y manteniéndola constante para todas las pastas.

Tabla 6. Dosificación de los cementos híbridos activados con Na_2SO_4 .

Nom.	% Masa					25°C/24h	l/s
	FAm	FAt	OPC	LS	Na_2SO_4		
P	-	-	100	-	-	✓	0.27
PM	70	-	30	-	-	✓	0.27
Ps	-	-	95	-	5	✓	0.27
PMs	65	-	30	-	5	✓	0.27
PL	-	-	30	70	-	✓	0.27
PLs	-	-	30	65	5	✓	0.27
PML	70	-	20	10	-	✓	0.27
PMLs	55	-	30	10	5	✓	0.27
P20MLs	65	-	20	10	5	✓	0.27
PTs	-	65	30	-	5	✓	0.27
PTLs	-	65	20	10	5	✓	0.27



Figura 11. Molino de Bolas JAELSA-MOTIC.

El procedimiento para la fabricación de pastas consistió en pesar 100g de material. Posteriormente, en un recipiente polimérico se adicionó 27g de agua necesaria para la relación l/s y se mezclaron a una velocidad constante por tres minutos. La pasta se colocó en moldes prismáticos de 1x1x6 cm y el llenado se realizó en dos capas, compactando por medio de una mesa de compactación con 60 golpes por cada capa (ver Figura 12). Se realizó un curado inicial de 20 h en una cámara de curado húmedo ($22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{HR} > 90\%$), a las 24 horas se procedió a desmoldear las probetas y se volvió a meterlas al cuarto de curado hasta la fecha de ensayo a 3, 28 y 90 días de curado. Para la determinación de la cinética de hidratación de las pastas y de la evolución calorífica involucrada en dicho proceso durante las primeras edades de

hidratación, se empleó la técnica de Calorimetría Isotérmica por Conducción de los sistemas de pastas, de acuerdo con la norma ASTM C 1702 [141]. El equipo empleado fue un THERMOMETRIC TAM AIR (ver Figura 13).



Figura 12. Mesa de compactación para pastas.



Figura 13. Calorímetro THERMOMETRIC TAM AIR.

Las muestras analizadas se hidrataron por agitación manual ex-situ utilizando agua en una relación l/s de 0.27, y una masa de 5g, durante un periodo de agitación de 3 minutos en

recipientes de plástico. El ensayo en el calorímetro se desarrolló manteniendo constante la temperatura de 25°C y como sistema de referencia se empleó agua. Para la determinación de los tiempos de fraguado se empleó la técnica de la aguja vicat de acuerdo con la norma ASTM C191 [142]. La aguja Vicat (ver Figura 14) empleada para estos análisis consta de una aguja de acero de 1.13 mm de diámetro. Esta aguja penetra dentro de la pasta en determinados periodos en diferentes zonas de la muestra para registrar la longitud de penetración y así determinar los tiempos de fraguado inicial y final. De acuerdo con la normativa de la ASTM, el inicio de fraguado se da al marcar la longitud de penetración a 35 mm y el final del fraguado ocurre al marcar una longitud de penetración de 0 mm.



Figura 14. Vicat eléctrico IBERTEST-15099.

El proceso para la determinación de los tiempos de fraguado se llevó a cabo de la siguiente manera: Se utilizó una cantidad de 500 g de material cementante y una relación l/s de 0.27, el proceso de amasado fue de tipo convencional durante 3 minutos a velocidad constante. Al inicio de la prueba, el Vicat se colocó en un tiempo 0, mientras se fabricaba la pasta, ya que para los tiempos de fraguado es importante considerar el tiempo desde el inicio del amasado de la pasta. Las pruebas de resistencias mecánicas consistieron en ensayos de resistencias por flexo-compresión de sistemas de pastas en probetas prismáticas de 1x1x6 cm, el desarrollo de las pruebas se realizó de la siguiente forma: primero se sacaron del cuarto de curado seis probetas de pastas, 15 minutos antes de ser ensayadas. Luego, se midieron con un vernier de alta precisión y se rompieron a flexión, las mitades resultantes de la prueba a flexión se

rompieron a compresión. La aplicación de carga fue de 0.07 KN/s tanto para flexión como a compresión, para la flexión se utilizó una prensa de la marca NETZSCH, modelo 401-2 (ver Figura 15a). y para compresión se utilizó una prensa de la marca IBERTEST, modelo AUTOTEST 200/10 SW (ver Figura 15b), de acuerdo con la norma EN 196-1 [143].

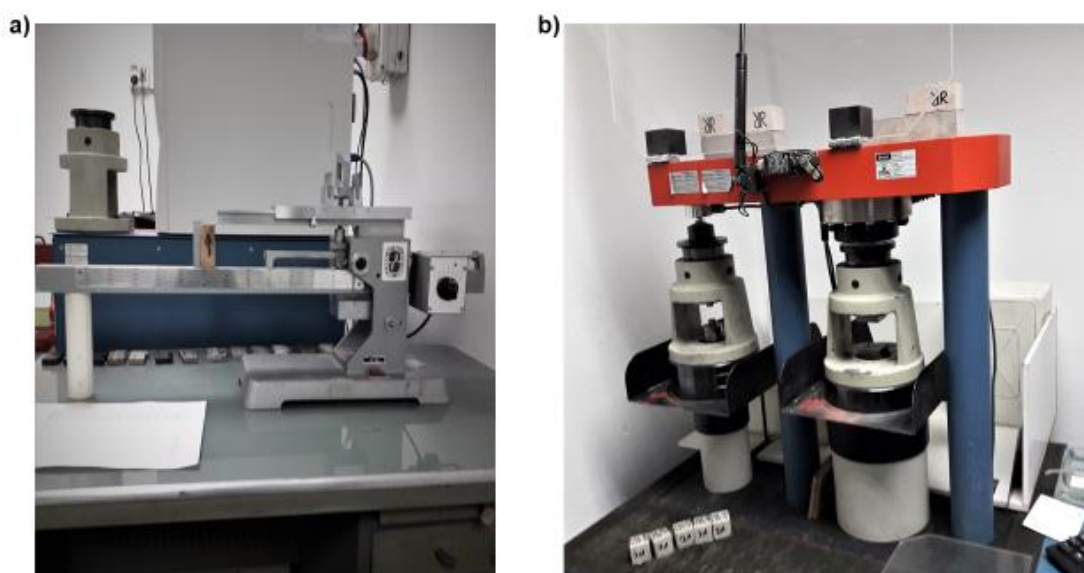


Figura 15. Prensas para los ensayos de resistencias a la flexión (a) y de resistencias a compresión (b).

Los valores de resistencias a flexión son el resultado del promedio de las 6 probetas del ensayo y los valores a compresión son un promedio de las 12 mitades resultantes de la flexión. Esto con la finalidad de mantener un equilibrio de la desviación estándar. De las pruebas de resistencias a la compresión, una pequeña cantidad de material se utilizó para detener el proceso de hidratación y su posterior caracterización con diferentes técnicas instrumentales (XRD, FTIR, TGA, DSC, DTA, BSEM). Para detener la hidratación se empleó el procedimiento mencionado en el apartado 2.1.4 de la etapa anterior. La caracterización mineralógica de los sistemas de pastas se desarrolló a partir de análisis cualitativos de las muestras en polvo por la técnica de Difracción de Rayos X a las edades de 3, 28 y 90 días de curado. Las muestras previamente molidas se adicionaron en polvo directamente en el porta muestras del difractómetro para correr el análisis. El equipo empleado y las condiciones de los análisis fueron los mismos que se utilizaron para la caracterización de las materias primas descritas en la sección 3.2.2 de esta etapa.

La caracterización microestructural consistió en una serie de análisis de muestras de pastas a 3, 28 y 90 días de curado, por la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo. El equipo

empleado fue un Espectrómetro marca THERMO ELECTRON, modelo NICOLET 6700 (ver Figura 16b). Las muestras se utilizaron molidas previamente para la fabricación de pastillas con KBr (ver Figura 16a). Para la elaboración de las pastillas se utilizó 1 mg aproximadamente de muestra y 3 mg de KBr por medio de una técnica manual de comprimido mecánico. El rango de frecuencia cubierto fue de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} y como referencia se empleó aire para todos los análisis espectrales.

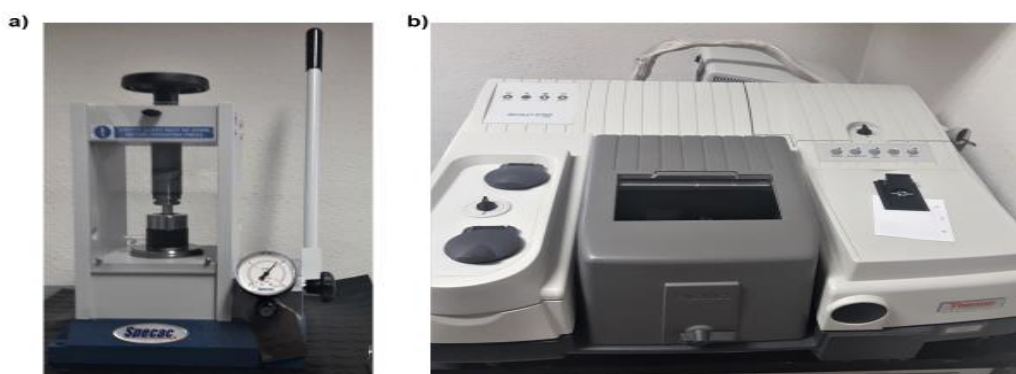


Figura 16. Prensa mecánica manual para la compresión de pastillas de KBr (a) y Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Para conocer el comportamiento térmico de las diferentes fases formadas durante las reacciones de hidratación de las pastas de cementos híbridos, fue necesario conocer las diferentes transformaciones físico-químicas del material cementante a partir de la aplicación de cierta cantidad de temperatura en un ambiente controlado y a una velocidad de temperatura constante. Por medio de análisis Termogravimétrico (TGA), análisis térmico Diferencial (DTA) y análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se determinó su comportamiento térmico simultáneamente. El equipo empleado fue un TA SDT Q 600 (Ver Figura 17). Las condiciones del análisis fueron desde temperatura ambiente de 25°C hasta 1000°C con una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una atmosfera inerte de nitrógeno, utilizando un crisol de alúmina como portamuestras.



Figura 17. Analizador térmico simultáneo (TGA-DTA-DSC).

Por medio de Microscopía Electrónica de Barrido en combinación de microanálisis de energía dispersiva de rayos X, se determinó la composición mineralógica de la matriz cementante de muestras seleccionadas y la composición química elemental de los principales geles de hidratación de los sistemas de pastas. Para los microanálisis se utilizó un detector de electrones retrodispersados (BSEM), la preparación de las muestras consistió en montar un trozo de la pasta en una resina epóxica de carácter analítico. Posteriormente, se pulió y recubrió con grafito para darle conducción electrónica a la muestra y permitir una correcta visualización a altas magnificaciones. El equipo empleado fue un microscopio marca HITACHI modelo S-4800, con cañón de emisión de campo (FEG) con una resolución de 1.4 nm. El detector de rayos X con el que cuenta el equipo es un BRUKER con función de electrones secundarios y de electrones retrodispersados (BSEM). Los microanálisis se realizaron bajo imágenes de electrones retrodispersados con un voltaje de 20 kV, la altura de trabajo fue de (13-15 mm) y un spot size de 50-60.

2.3. Etapa 3. Fabricación de Sistemas de Morteros y Concretos Híbridos, Resistencia ante el Ataque de Agentes Químicos

Con los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización anteriormente descritas, se hizo una selección de los mejores sistemas de pastas para la realización de morteros y hacer algunas pruebas para comprobar su resistencia ante el ataque de agentes químicos, relacionando

con el comportamiento de las mezclas a base de OPC. Para la fabricación de morteros se seleccionaron cuatro dosificaciones representativas de los mejores sistemas de pastas: una referencia, P con 100% de OPC; PM con 30% OPC y 70% FA; PMs con 30% OPC, 65% FA y 5% Na₂SO₄; y PMLs con 20% OPC, 65% FA, 10% LS y 5% Na₂SO₄. Para la homogenización y la dosificación mostrada en la Tabla 7, se utilizó el mismo procedimiento empleado en la preparación descrito para los sistemas de pastas.

Tabla 7. Dosificación de los morteros híbridos, activados con Na₂SO₄, OPC: Cemento Portland 52.5R, FAm: Ceniza volante molida por 30", LS: Polvo de caliza, l/S: Relación líquido/sólido, a:c: Relación arena:cementante.

Nomenclatura	OPC	FAm	LS	Na ₂ SO ₄	l/S	a:c	Fluidez (mm)
P	100	-	-	-	0.50	3:1	105
PM	30	70	-	-	0.42	3:1	101
PMs	30	65	-	5	0.40	3:1	107
PMLs	30	55	10	5	0.40	3:1	104

El proceso de fabricación de los morteros se realizó con base en el procedimiento descrito en la normativa EN 196-1 [143], de la siguiente manera, se coloca el cemento y el agua dentro de la hoya de la mezcladora (ver Figura. 18a). Se empieza el amasado a velocidad baja, a los 30s. Transcurridos, se adiciona la arena normalizada de acuerdo con la CEN EN 196-1 [143] y se continúa el amasado por otros 30 s. más. Posteriormente, se mezcla a velocidad rápida durante 30s, se detiene el amasado y se separa todo el mortero adherido en las paredes laterales y del fondo del recipiente, todo esto durante 30 s., y se continúa el amasado a velocidad rápida durante 60 s.

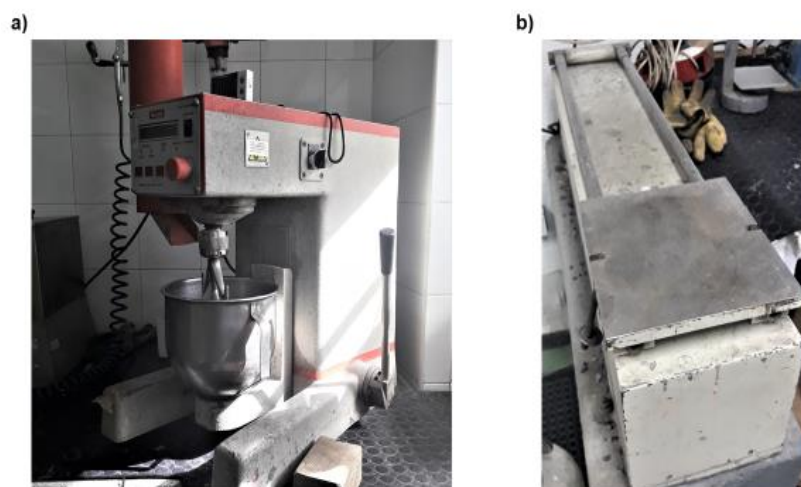


Figura 18. Mezcladora Mecánica para la Fabricación de Morteros (a), Mesa compactadora (b).

El mortero se vierte en moldes prismáticos de 4x4x16 cm, el moldeo consistió en adicionar el material en los moldes por medio de dos capas, colocando el molde sobre la mesa compactadora, compactando con 60 golpes cada capa (ver Figura 18b). Inmediatamente después, las probetas se colocan en un cuarto de curado a 25°C con una humedad relativa por encima del 90% durante 24 horas, cubriendo la superficie de las probetas con un material polimérico para que no entre en contacto directo con la humedad de la cámara de curado. Pasadas las primeras 24 horas, las probetas se desmoldan y se vuelven a meter en la misma cámara hasta que cumplan la fecha de rotura.

Las pruebas de resistencias mecánicas de los morteros consistieron en ensayos de resistencias a flexo-compresión, cumplidas las fechas de curado a 1, 3, 7, 14 y 28 días, se procedió a romper las probetas con tres repeticiones por cada fecha. A diferencia de los prismas de 1x1x6 cm, los ensayos de resistencias a compresión (Figura 19a) y a flexión (Figura 19b) se realizaron en la misma prensa, un equipo IBERTEST modelo AUTOTEST 200/10 SW (ver Figura 19), de acuerdo con la norma EN 196-1 [143]. Se rompieron las probetas a flexión y los dos extremos resultantes fueron ensayados a compresión, obteniendo como resultado seis valores a compresión de los cuales se utilizó un valor promedio representativo de cada fecha.



Figura 19. Prensa Simultanea de resistencia a la compresión (a) y a la flexión (b).

Para la exposición ante agentes químicos se utilizaron tres soluciones químicas: agua de mar (ASTM D1141-98) [144], una solución de Na_2SO_4 al 4.4% (método ANSI/ANS 16.1-2003) [145] y de HCl al 0.1N (ASTM C-267) [146]. La composición salina empleada para la fabricación de 30 litros de agua de mar se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición química de la disolución del agua de mar.

<i>Compuesto</i>	<i>Peso (g)</i>	<i>Concentración (g/l)</i>
<i>NaCl</i>	765	25.5
<i>MgCl₂ · 6H₂O</i>	719.36	11.23
<i>Na₂SO₄</i>	269	8.97
<i>CaCl₂</i>	55	1.83
<i>KCl</i>	21	0.7
<i>NaHCO₃</i>	6.03	0.201
<i>KBr</i>	3.03	0.101
<i>H₃BO₃</i>	0.81	0.027
<i>SrCl₂ · 6H₂O</i>	2.10	0.042
<i>NaF</i>	0.09	0.003

La resistencia ante los agentes químicos consistió en determinar el comportamiento mecánico y la estabilidad química de los sistemas cementantes después del ataque. Para la realización de estos ensayos se fabricaron sistemas de morteros en probetas cúbicas de 3x3 cm. Después de cumplir los 28 días de curado, se inició el ataque con las diferentes disoluciones químicas, tomando esta edad como referencia para el desarrollo de resistencias.

El procedimiento para la realización del ataque procedió de la siguiente forma: después de sacar las probetas del cuarto de curado, se determinó el peso constante de cada una de ellas, para lo cual, se metieron en el horno a 40°C por 24 horas, pasado este tiempo, se obtuvo su peso. Cuatro probetas se utilizaron como referencia para los ensayos de resistencias mecánicas al inicio del ataque, obteniendo la resistencia cumplida a los 28 días de curado. Para iniciar el ataque, se utilizaron tres probetas de mortero y una de pasta, las cuales, se marcaron adecuadamente y se colocaron en recipientes de plástico con capacidad volumétrica de 3 litros, estratégicamente separados unos de otros para evitar un posible contacto (ver Figura 20).



Figura 20. Colocación de las probetas en los recipientes para el ataque químico.

El llenado del recipiente se llevó a cabo con base en el método de lixiviación ANSI/ANS, partiendo de la determinación del volumen de disolución necesario para el volumen que ocupan las cuatro probetas en el recipiente. El volumen de solución necesario se calculó utilizando la ecuación 1, de la siguiente forma:

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ de disolución del material}}{\text{Superficie del material a ensayar}} = 10 \text{ cm} \rightarrow (1)$$

Superficie del material (3x3) x 6 caras = 54 cm². En cada recipiente se colocaron cuatro probetas (4x54 cm²=216 cm²). El volumen necesario para este caso fue de (cm³ de disolución = 10 cm x 216 cm² = 2160 cm³), por cuestiones prácticas el volumen se redondeó a 2 litros de disolución para cada recipiente.

Las edades de ensayo fueron a 1, 3, 7, 14 y 28 días de ataque. Para la correcta ejecución del ensayo la disolución fue sustituida por una nueva en cada fecha de ensayo de rotura. Una vez alcanzada la fecha de ensayo se sacan las probetas de la disolución y se colocan en el horno a 40°C por 24 horas. Posteriormente, se pesan para obtener el peso constante y se rompen a compresión. La disolución en la que estaban sumergidas las probetas se utilizó para medir el pH, éste se tomó por cada edad de ensayo para determinar la concentración alcalina presente en cada disolución. Partiendo del conocimiento previo de los resultados obtenidos en las secciones anteriores, se procedió a la fabricación de concretos híbridos utilizando los sistemas cementantes más representativos de este trabajo, para lo cual, se reprodujeron cuatro sistemas:

una referencia P con 100% de OPC; PM con 30% OPC y 70% de FA; PMs con 30% de OPC, 65% de FA y 5% Na₂SO₄; y, PMLs con 20% de OPC, 65% FA, 10% LS y 5% Na₂SO₄. Las dosificaciones se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Dosificación de los concretos híbridos.

	Sistema P (referencia)	Sistema PM	Sistema PMs	Sistema PMLs	Sistema P₂₀MLs
Material	Peso (kg)	Peso (kg)	Peso (kg)	Peso (kg)	Peso (kg)
Cementante	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
Agregado grueso (0-12 mm)	30.24	30.24	30.24	30.24	30.24
Agregado fino	22	25	21	22	22
Agua	4.59	3.24	4.51	4.23	4.23
Aire	-	-	-	-	-
Aditivo crysofluid	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112
Peso unitario teórico	64.96	66.19	64.14	64.47	64.47
Relación (l/s)	0.57	0.40	0.56	0.52	0.52

Los concretos híbridos se elaboraron utilizando como parámetro de medida principal el revenimiento con un cono plástico que varió entre 7.5 - 8 cm, en todas las dosificaciones. El proceso de fabricación consistió en colocar los agregados grueso y fino junto con el material cementante dentro de la mezcladora marca INHERSA, modelo D2-120V (ver Figura 21). Se homogenizaron mezclando durante 1 minuto, luego, se adicionó la mitad del volumen total del agua de amasado y se mezcló durante 2 minutos. Posteriormente, se disolvió un aditivo superfluidificante (CHRYSO Fluid Premia 550 “UNE-EN 934) en el agua restante y se adicionó la disolución directamente a la mezcla, continuó el proceso de mezclado por otros 3 minutos más y terminó el proceso.



Figura 21. Mezcladora de Concreto INHERSA "D2-120V".

Inmediatamente después de la fabricación del concreto, se tomó una pequeña cantidad para la prueba del cono de Abrams de acuerdo con la norma ASTM C192 que se realiza *ex-situ* [147]. Para el moldeo se utilizaron 14 probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro por 20 cm de longitud. El llenado consistió en adicionar el concreto en dos capas compactadas con varilla con 26 penetraciones por cada capa hasta terminar con el enrase de la superficie de la probeta. Para determinar el contenido de aire en el concreto, se determinó el peso unitario del volumen de concreto experimental y se restó del peso unitario teórico. El experimental se obtuvo de la siguiente forma: se pesaron seis cilindros vacíos, luego se pesaron junto con el volumen de concreto, se sacó la diferencia y se obtuvo el valor del peso unitario experimental. Para obtener el valor del contenido de aire, se utilizó la ecuación 2. Como una fracción del volumen de concreto teórico y el experimental.

$$\% \text{ aire} = \left(\frac{\text{Peso unitario teórico} - \text{peso unitario experimental}}{\text{Peso unitario teórico}} \right) \times 100 \rightarrow (2)$$

Una vez realizadas las pruebas del cono y del contenido de aire del concreto en estado fresco, se procedió a reposar el concreto a temperatura ambiente dentro del laboratorio, debidamente cubiertos con un material polimérico para evitar la deshidratación durante 24 horas. Posteriormente se desmoldaron y metieron en una cámara de curado a 25°C con humedad relativa superior al 90%, hasta cumplir la fecha de rotura a los 3, 28 y 90 días. Cumplida la edad de curado a los 3, 28 y 90 días de hidratación, se procedió con el ensayo de las probetas a compresión. El proceso consistió en sacar las probetas de la cámara de curado

una hora antes del ensayo. Posteriormente, se colocó el refrentado con azufre sobre las caras transversales de las probetas para mantener una superficie plana donde se aplicará directamente la carga uniaxial. Pasadas 2 horas después del refrentado, se continuó con la rotura de las probetas, la prensa empleada fue una Ibertest, modelo MEH-3000-SW (ver Figura 22). La velocidad de aplicación de carga fue de 4.7 KN/s con base en la norma UNE-EN-12390-3 [148].

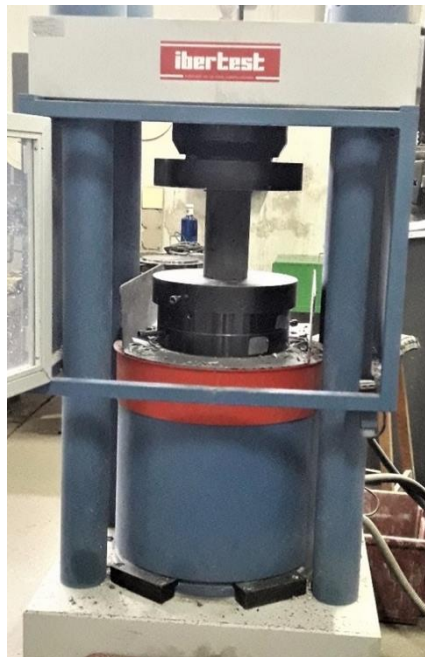


Figura 22. Prensa mecánica para el ensayo de resistencias a compresión de concretos.

El cálculo de los valores de resistencia a la compresión se determinó con base en los resultados obtenidos de tres especímenes cilíndricos ensayados en cada fecha de curado; el promedio de los tres fue el valor reportado como la resistencia a la compresión. Con base en la normativa UNE-EN 12390-7 [149], se determinó la permeabilidad de los sistemas de concretos. El procedimiento partió de la preparación de las probetas: después de cumplidos los 28 días de hidratación, los especímenes se sacaron del cuarto de curado y se cortaron en rodajas de 4 cm de longitud. Posteriormente, se metieron a secar en un horno a 100°C por 48 horas, transcurrido este tiempo, se metieron en un desecador por 24 horas, se sacaron del desecador y se calculó el peso constante de cada rodaja.

Para la permeabilidad, se sumergió media rodaja en agua por 24 horas, dentro del cuarto de curado a 25°C y humedad relativa del 90%. Cumplidas las 24 horas, se adicionó más agua hasta saturar totalmente la rodaja y se dejó en saturación por otras 24 horas. Posteriormente, se pesaron las probetas con la saturación de agua y se obtuvo el peso sobresaturado, y por la

diferencia de pesos se calculó el porcentaje de permeabilidad. Para determinar la calidad del concreto endurecido, se utilizó la prueba de pulso ultrasónico de acuerdo a la norma ASTM C597-2 [150], que consiste en medir el tiempo que demora un pulso ultrasónico (frecuencia entre 20 y 150 kHz) al recorrer la distancia entre un transductor emisor y un receptor, ambos acoplados al concreto en estudio y así determinar la uniformidad del concreto.

Entre otras características, la técnica de ultrasonido se emplea para determinar la calidad del concreto por medio de la detención de fisuras o microfisuras, su profundidad y longitud de la grieta, fundamentándose en que el concreto es un material meramente homogéneo. También se puede determinar el espesor de una capa superficial de concreto de menor calidad debida a un proceso de fabricación, como consecuencia de la acción del fuego, helada o ataque de sulfatos, midiendo el tiempo de propagación de los impulsos ultrasónicos por el método de transmisión superficial. Para el caso en estudio, se determinó la uniformidad del concreto endurecido como parámetro de calidad. La prueba se desarrolló tomando de base los 28 días de curado. Una vez cumplido este tiempo, tres cilindros de concreto se sacaron del cuarto de curado, se dejaron secar a temperatura ambiente por 2 horas, se midieron y se pesaron para utilizarse como valores de referencia. Posteriormente, se colocó el ultrasonido (UTC-3034), sobre el agente de acoplamiento colocado en las caras transversales de los cilindros y se tomó la lectura que arrojó el equipo, el mismo procedimiento se realizó para todos los cilindros de concreto.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este apartado consiste en una discusión detallada de los resultados más relevantes obtenidos en las diferentes etapas en las que se dividió el proceso experimental de este proyecto de investigación. Se parte de la caracterización de los materiales de prueba hasta la caracterización científica principal, a partir de las diferentes técnicas instrumentales empleadas, desde un punto de vista mecánico, mineralógico, microestructural y morfológico. Todo con base en las tres etapas en las que se dividió el proceso experimental descrito en el capítulo anterior como se muestra en el diagrama de la Figura 23.

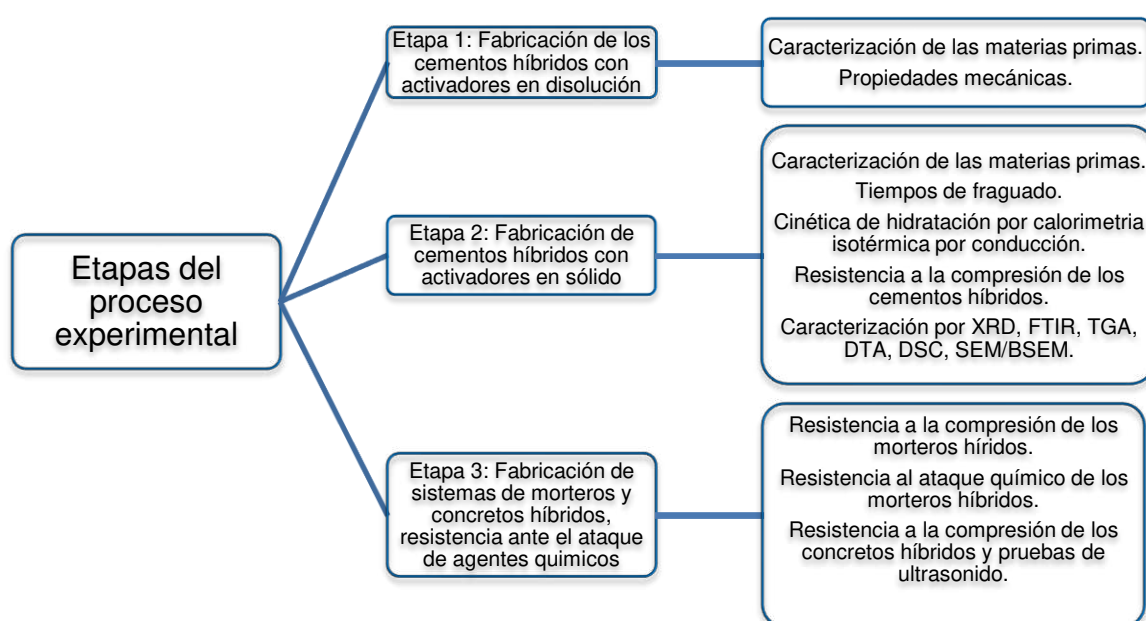


Figura 23. Distribución del Tamaño de Partícula de las Materias Primas.

3.1. Etapa 1. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Disolución

Esta etapa consistió en la fabricación y análisis de los cementos híbridos a partir del método de disolución del activador previo a la activación alcalina del material cementante. Los resultados consistieron en la caracterización de las materias primas por las diferentes técnicas, la fabricación de sistemas de pastas preliminares y pruebas de resistencias mecánicas, discutidas en las siguientes secciones en las que se divide la Etapa 1: 3.1.1 y 3.1.2.

3.1.1. Caracterización de las Materias Primas

La caracterización de las materias primas consistió en una serie de pruebas instrumentales para determinar las características de partida de los materiales que se emplearon en la fabricación de los cementos híbridos de pastas, que consistieron en Fluorescencia de Rayos X (XRF), Difracción de Rayos X (XRD), Análisis de Distribución de tamaño de partícula (DTP). La distribución del tamaño de partícula del OPC, FA y LS empleados en esta primera etapa, se muestran en la Figura 24, donde se puede apreciar que con la molienda por 30 minutos, LS presenta tamaños de partícula de $20\mu\text{m}$ que pasan el 80%, valor de tamaño apropiado para ayudar en el efecto benéfico que brinda la caliza en los materiales cementantes. El gráfico correspondiente al OPC representa a un material con finuras características de los Cementos Portland Ordinarios, con valores de tamaños inferiores a las $32\mu\text{m}$ que pasan aproximadamente el 87%.

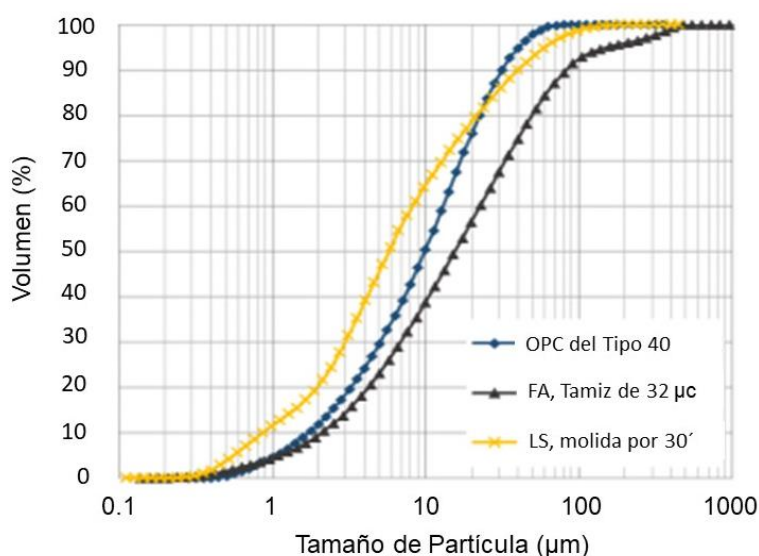


Figura 24. Distribución del Tamaño de Partícula de las Materias Primas.

En lo que respecta a FA con el tamiz #450 de $32\mu\text{m}$, se puede observar que ese tamaño pasa alrededor del 70% del volumen total de la muestra analizada, lo suficientemente fina para ayudar en la reactividad de la propia ceniza y al efecto puzolánico vinculado al proceso de hidratación cuando se utiliza en sistemas cementantes activados alcalinamente. La composición química por XRF del OPC, FA y LS, se muestra en la Tabla 10. Se observa para el OPC una composición química característica de los cementos Portland ordinarios, altos contenidos de CaO en el rango del 70%, SiO_2 al 15.7% y alrededor de 3% y 4% de Al_2O_3 y Fe_2O_3 , respectivamente. Además de una baja concentración de álcalis, alrededor del 1% de K_2O y MgO , y una pequeña porción de SO_3 al 3%, importante de considerar al momento de

proporcionar las dosificaciones de los cementos híbridos, ya que los álcalis interactúan durante la activación alcalina involucrándose en la reacción de la activación para la estabilización de los iones liberados durante el proceso.

Tabla 10. Composición química por XRF de las materias primas (OPC, FA, LS).

Compuesto	%FA	%OPC	%LS
SiO ₂	62.8	15.7	0.8
Al ₂ O ₃	25.4	3.4	0.3
Fe ₂ O ₃	5.3	3.9	0.2
CaO	2.3	70	97.6
Na ₂ O	0.3	-	-
K ₂ O	1.3	1.2	-
MgO	0.6	1.3	0.7
SO ₃	0.5	3.8	-
Otro	1.5	0.7	0.4
% Total	100	100	100

A diferencia del OPC, la composición química de la FA mostrada en la Tabla 10 carece de CaO, presentando valores en el rango del 2%, es un material predominantemente basado en sílice y alúmina, de aquí su identificación como material silicoaluminoso, constituido por 62.8% y 25.4% de SiO₂ y Al₂O₃, respectivamente, con 5% de Fe₂O₃ y otros compuestos minoritarios que abundan entre el 0.5% y el 1%. Con base en su composición química, está clasificada como tipo F, específicamente, por los altos contenidos de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃. La composición química de LS en la Tabla 1, muestra un material con 97% de CaO, composición similar que en otros materiales a base de carbonatos cálcicos. También se pueden observar otros compuestos minoritarios que andan en el rango del 0.2% al 0.8%, considerados como impurezas.

La composición Mineralógica por XRD se muestra en la Figura 25, el patrón de difracción de la Figura 25a, representa la composición mineralógica de LS, un material predominantemente cristalino constituido por una serie de picos correspondientes a un mineral de calcita en forma de CaCO₃. La Figura 25b, muestra la composición mineralógica de FA, observándose como principales fases cristalinas mulita, cuarzo y calcita a diferentes °2 theta. Un aspecto de importancia es que se aprecia, un halo en el intervalo de 10 – 30 ° 2 theta, característico de la amorficidad de la FA, que indica su capacidad de reacción al momento de la activación alcalina.

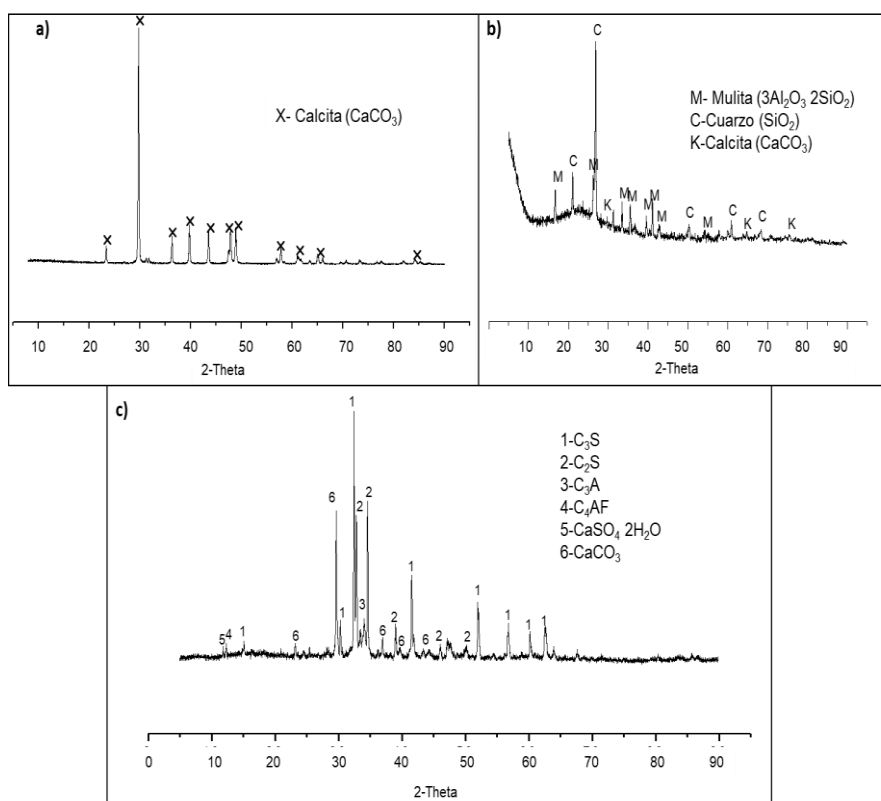


Figura 25. Patrones de XRD de las materias primas: a). LS, b). FA y c). OPC.

El patrón de XRD mostrado en la Figura 25c, indica la composición mineralógica del OPC tipo 40, un material semicristalino constituido por fases ricas en sílice y calcio (C_2S , C_3S) y en aluminio y hierro (C_3A , C_4AF), Además de un dihidrato de CaSO_4 (yeso) y difracciones minoritarias de CaCO_3 en forma del mineral de calcita. Con base en las técnicas empleadas para la caracterización de las materias primas o de los materiales de partida analizados en este apartado, se llegó a la conclusión de que son lo suficientemente finos para la reactividad de las mismas una vez que se encuentren en función como materiales cementantes. Además, presentan algunas fases cristalinas como alita y belita procedente del OPC y otras como mulita procedente de FA que tienden a reaccionar para la formación de productos de hidratación como C-S-H o geles propios de la hidratación de los cementos activados alcalinamente.

El alto contenido de calcita proveniente de LS puede propiciar a la formación de productos de hidratación del tipo monocarboaluminatos de calcio u otras fases de la misma naturaleza, al reaccionar una pequeña fracción con otras fases con aluminio como los ferroaluminatos, aluminatos del OPC y la alumina procedente de la FA; además de actuar como efecto filler o de nucleación para la formación de fases de hidratación. Una vez teniendo el conocimiento de las características físicas, química y mineralógicas de los materiales de partida, se procedió con la realización de los sistemas de pastas y con ello algunas pruebas de

resistencia mecánica como la resistencia a la compresión que se describe en el siguiente apartado.

3.1.2. Propiedades Mecánicas (Resistencia a la Compresión)

Los resultados de resistencia a la compresión de los sistemas de pastas se muestran en la Tabla 11 a las edades de 28 y 90 días de hidratación.

Tabla 11. Resistencia a la compresión de los sistemas de pastas a los 28 y 90 días de hidratación; * relación líquido/sólido (l/s); **relación alcalina ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$); ***resistencia a la compresión (f'_c).

Nomenclatura	%FA	%OPC	%LS	curado/24h	*l/s	** $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	*** f'_c (MPa)	
							28 días	90 días
A1	60	30	10	25 °C	0.40	0.3	12.5	20.0
A2	60	30	10	25 °C	0.40	0.3	31.2	37.1
A3	60	30	10	25 °C	0.40	0.3	21.4	31.8
A4	60	30	10	25 °C	0.40	0.3	21.6	25.3
B1	70	20	10	25 °C	0.40	0.3	19.8	28.3
B2	70	20	10	25 °C	0.40	0.3	19.6	31.4
B3	70	20	10	25 °C	0.40	0.3	17.6	25.0
B4	70	20	10	25 °C	0.40	0.3	17.4	23.5
C1	70	20	10	25 °C	0.40	0.1	22.7	32.2
C2	70	20	10	25 °C	0.40	0.1	28.2	30.1
C3	70	20	10	25 °C	0.40	0.1	22.3	24.0
C4	70	20	10	25 °C	0.40	0.1	17.3	22.0
D1	70	30	0	25 °C	0.40	0.3	10.8	19.5
D2	70	30	0	25 °C	0.40	0.3	15.8	22.1
D3	70	30	0	25 °C	0.40	0.3	18.9	20.3
D4	70	30	0	25 °C	0.40	0.3	20	27.5
E1	70	0	30	25 °C	0.40	0.3	16.6	18.0
E2	70	0	30	25 °C	0.40	0.3	5	9.5
E3	70	0	30	25 °C	0.40	0.3	12.2	11.4
E4	70	0	30	25 °C	0.40	0.3	10.2	12.3

Con base en los resultados de resistencia a la compresión mostrados en la Tabla 11 y en la Figura 26, se pueden apreciar diferentes tendencias en los valores, dependiendo de la variación de las dosificaciones. Es decir, dependiendo del tipo de activador alcalino empleado, con base en la adición de LS o del OPC, así como del porcentaje de sustitución de las materias primas. Por lo que, para poder comprender los diferentes efectos que se pueden observar, los resultados de resistencia se analizaron por separado en las siguientes secciones.

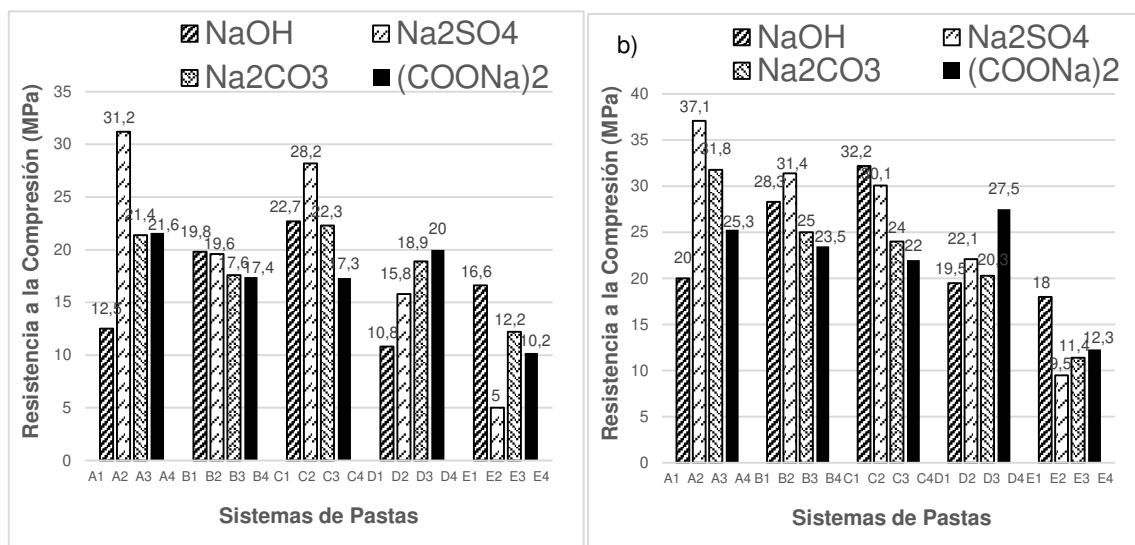


Figura 26. Resistencia a la compresión de los cementos híbridos: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.

Con la sustitución de los constituyentes de las mezclas se pudo observar que cuando se sustituye FA por OPC (Figura 27), la resistencia a la compresión se ve perjudicada, presentando caídas significativas durante el transcurso del tiempo de hidratación. Si se pone atención en los sistemas A y B de la Figura 27a y Figura 27b, se puede apreciar esta tendencia.

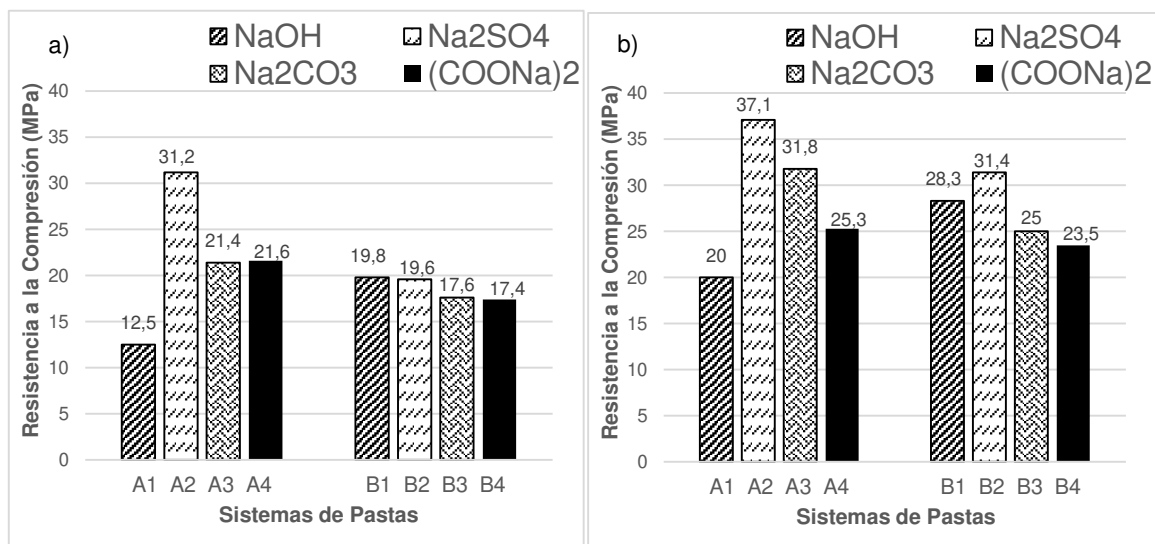


Figura 27. Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 60%FA+30%OPC+10%LS (A1, A2, A3, A4) y de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4). Curados: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.

Específicamente, al sustituir el 10% de OPC por FA en ambos sistemas se tiene la misma tendencia, tomando como referencia los sistemas activados con Na₂SO₄, A2 y B2. Tanto

a los 28 días (Figura 27a) como a los 90 días (Figura 27b) presentan una caída en el desarrollo de resistencia al disminuir el contenido de OPC, de 31 MPa en A2 a 19 MPa en B2 a los 28 días y a los 90 días, de 37 MPa en A2 a 31 MPa en B2. Esta misma tendencia se puede observar en los sistemas activados con las otras sales, A3, B3 y A4, B4 que presentan valores de resistencia a los 28 días de 21.4 MPa, 17.6 MPa y 21.6 MPa, 17.4 MPa y a los 90 días valores de 31 MPa, 25 MPa y 25 MPa, 23 MPa, respectivamente. En lo que respecta a los sistemas activados con NaOH, no se observó la misma tendencia, sino todo lo contrario, esto se puede ver en los sistemas A1 y B1, a los 28 días de hidratación (Figura 27a) se tienen resistencias de 12 MPa y 19 MPa. A los 90 días (Figura 27b) se alcanzaron resistencias de 20 MPa y 28 MPa, un incremento de aproximadamente, 7-8 MPa. No es tan significativo como se podría esperar, pero representa una tendencia de importancia.

En la Figura 28 se representan los resultados de resistencia a la compresión cuando no se tiene una fuente de OPC y se sustituye por 30% de LS, lo que se puede observar es que sin la adición de OPC en el caso de los sistemas E, la resistencia presenta una caída significativa, tanto a los 28 días como a los 90 días de hidratación. Por ejemplo, al comparar B2 y E2, se tiene que presentan resistencias de 19 MPa y 5 MPa a los 28 días (Figura 28a), y a los 90 días (Figura 28b), valores de 31 MPa y 9 MPa, respectivamente, representando una resistencia menor de alrededor de 14 MPa. De manera similar ocurre con los demás sistemas activados con las otras sales: B3, E3 y B4, E4, con valores de resistencia a los 28 días de 17 MPa, 12 MPa y 17 MPa, 10 MPa; y de 25 MPa, 11 MPa y 23 MPa, 12 MPa. respectivamente.

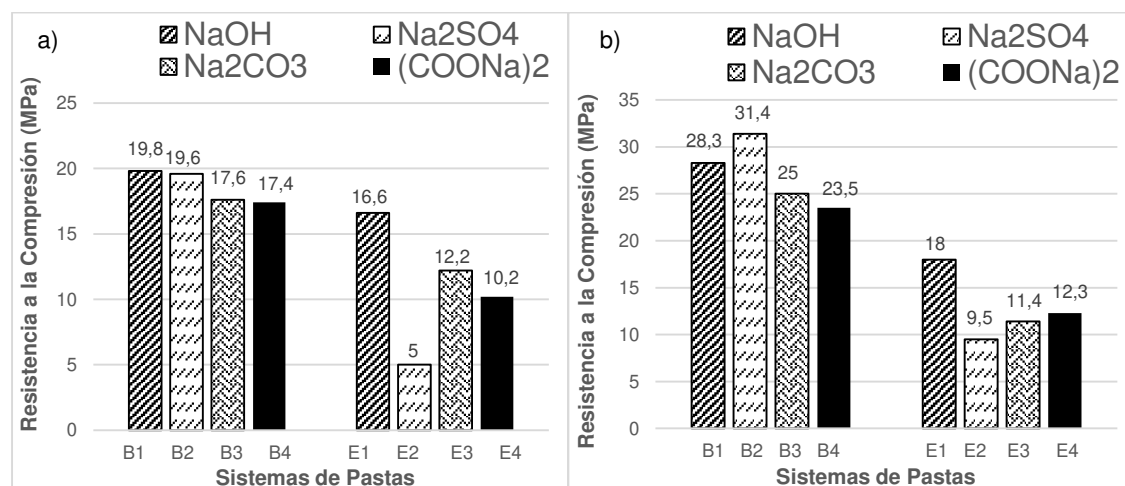


Figura 28. Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4) y de 70%FA+30%LS (E1, E2, E3, E4). Curados: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.

En los sistemas de mayor alcalinidad, los activados con NaOH, muestran un mayor rendimiento de resistencia en comparación con los activados con las sales (Na₂SO₄, Na₂CO₃,

(COONa)₂). Aunque de manera individual, presentan una caída de resistencia de la manera similar con los demás activadores, al sustituir el OPC por el 30% de LS. Esto se puede ver en la Figura 28a y Figura 28b, al comparar los sistemas B1 y E1, donde se tienen valores de resistencia que van de los 19 MPa a los 16 MPa a los 28 días de curado y de 28 MPa a 18 MPa a los 90 días de curado, respectivamente. En los sistemas que no contienen LS (D) representados en la Figura 29, se puede observar que el desarrollo de resistencia tiende a disminuir ligeramente para algunos sistemas, como se observa al comparar los sistemas D con los sistemas B que si contienen LS; B1, D1 y B2, D2 con valores de 19 MPa, 10 MPa y 19 MPa, 15 MPa a los 28 días de hidratación y a los 90 días con valores de 28 MPa, 19 MPa y 31 MPa, 22 MPa, respectivamente. Sin embargo, en algunos se pudo observar un cambio ligero al presentarse un incremento de resistencia cuando no se utiliza LS. Esto se puede ver en los sistemas B3, D3 y B4, D4, presentando valores de resistencia a los 28 días (Figura 29a) de 17 MPa, 18 MPa y de 17 MPa, 20 MPa; y a los 90 días (Figura 29b) de 25 MPa, 20 MPa y 23 MPa, 27 MPa, respectivamente. Un incremento ligeramente superior en las sales a base de Na₂CO₃ y (COONa)₂.

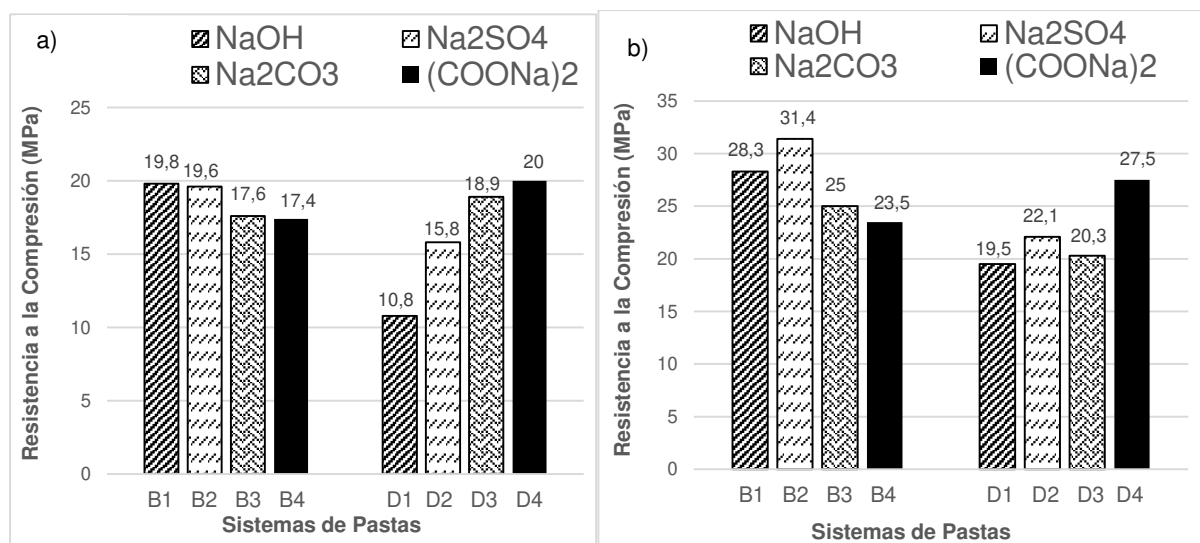


Figura 29. Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4) y de 70%FA+30%OPC (D1, D2, D3, D4). Curados: a). 28 días de hidratación y b). 90 días de hidratación.

Como se pudo observar anteriormente, los valores de resistencia presentan diferentes tendencias con base en la proporción de sus constituyentes. Además, el tipo de activador alcalino también juega un papel importante durante la activación de estos materiales cementantes. Por lo que, en esta sección se dará una representación gráfica donde se indican

las diferencias entre la activación de baja alcalinidad. Es decir, la que se realizó por medio de sales (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 y $(\text{COONa})_2$) y una de alta alcalinidad, realizada por medio de una base (NaOH). Como los valores de resistencia presentan tendencias similares a los 28 días y 90 días de hidratación, para este caso se tomarán de referencia los valores de resistencia alcanzados a los 90 días de hidratación, como se muestra en la Figura 30. Analizando los sistemas híbridos A y B, y el de referencia E, se puede apreciar que en los cementos híbridos el sistema que muestra mejor desempeño en el desarrollo de resistencia a la compresión es el activado con Na_2SO_4 . Esto se puede observar en los sistemas A2 y B2, con valores de 37 MPa y 31 MPa, respectivamente. En los sistemas altamente alcalinos, activados con NaOH (A1, B1), se tienen resistencias inferiores a las alcanzadas con los cementos a base de sales, de 20 MPa en A1 en comparación con A2, A3 y A4, con valores de resistencias de 37 MPa, 31 MPa y 25 MPa, respectivamente. En los sistemas B, donde se sustituye FA por OPC, el sistema activado con NaOH (B1) presenta resistencia de 28 MPa, más alta que la alcanzada por los sistemas activados con Na_2CO_3 y $(\text{COONa})_2$ (B3 y B4), pero inferior a la alcanzada por el sistema B2 con valor de resistencia de 31 MPa, activado con Na_2SO_4 .

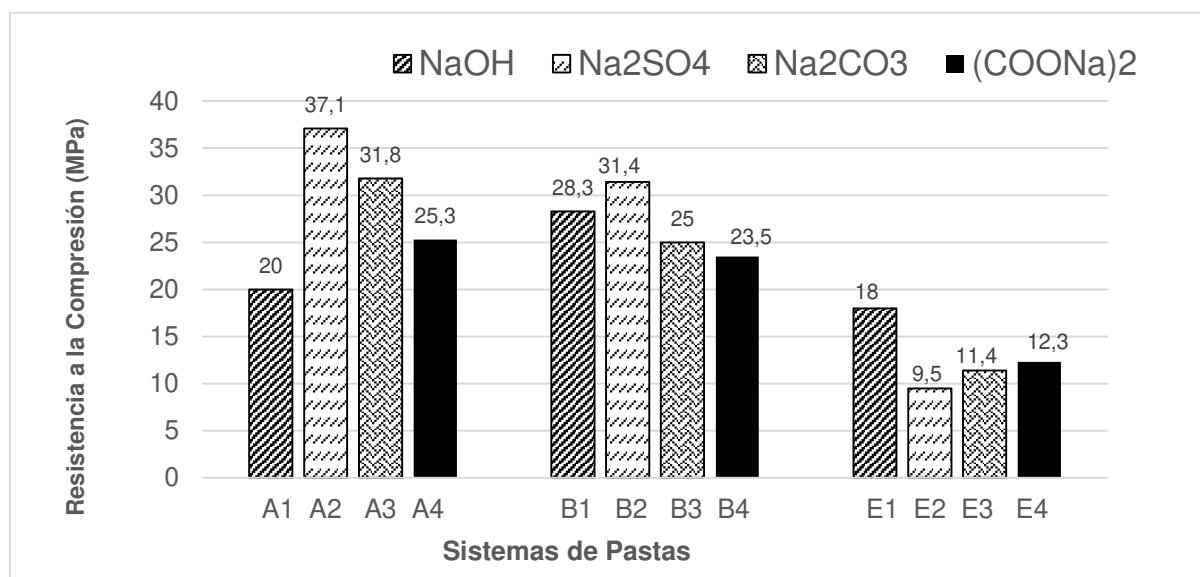


Figura 30. Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 60%FA+30%OPC+10%LS (A1, A2, A3, A4), 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4) y de 70%FA+30%LS (E1, E2, E3, E4). Curados a 90 días de hidratación.

Claramente se puede apreciar que con la sustitución del OPC por FA en la Figura 30, los valores de resistencia disminuyen para los sistemas activados a base de sales B2, B3 y B4 (31 MPa, 25 MPa y 23 MPa, respectivamente), en comparación con los sistemas sin sustitución A2, A3 y A4 (37 MPa, 31 MPa y 25 MPa, respectivamente). Sin embargo, cuando se analizan

los sistemas de alta alcalinidad, activados con NaOH se observa que la tendencia es en incremento, con valores de 20 MPa en A1 hasta 28 MPa alcanzados en B1. Al comparar los valores de resistencia obtenidos cuando no se tiene una fuente de OPC (sistemas E), con los cementos híbridos (A y B), se tiene que sin importar el tipo de activador los valores de resistencias decaen considerablemente, tanto para los cementos de alta alcalinidad a base de NaOH y los de baja alcalinidad a base de sales Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , y $(\text{COONa})_2$, en los sistemas E, con valores de 18 MPa, 9 MPa, 11 MPa y 12 MPa en E1, E2, E3, y E4, comparando con los demás cementos híbridos B, con valores de 28 MPa, 31 MPa, 25 MPa y 23 MPa en B1, B2, B3 y B4, respectivamente. La gráfica de la Figura 31 muestra la manera en que se desarrolla la resistencia a la compresión al disminuir el módulo del activador $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.3 en los sistemas B hasta 0.1 en los sistemas C.

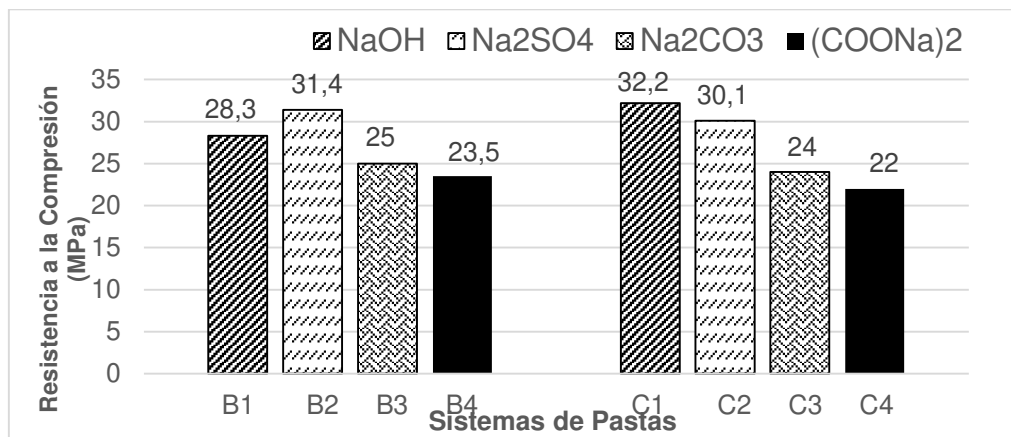


Figura 31. Resistencia a la compresión de los sistemas con sustituciones de 70%FA+20%OPC+10%LS (B1, B2, B3, B4), de 70%FA+20%OPC+10%LS (C1, C2, C3, C4) y de 70%FA+30%LS (E1, E2, E3, E4). Curados a 90 días de hidratación.

No se aprecia un cambio significativo en los valores de resistencia, al comparar los sistemas B con C. Sin embargo, si se hace una comparación del sistema B1 con módulo de 0.3 y resistencia de 28 MPa y el sistema C1 con módulo de 0.1 y resistencia de 32 MPa, se tiene un incremento en los valores, lo que indica que con menos cantidad de Na_2O se ve favorecida la activación a base de NaOH. En lo que respecta a los sistemas activados a base de sales, no se observa un cambio significativo: en B2 se tiene una resistencia de 31 MPa y su correspondiente de menor módulo, C2 tiene una resistencia de 30 MPa. Lo mismo sucede con B3 y B4 con resistencias de 25 MPa y 23 MPa, respectivamente y sus sistemas correspondientes de módulo inferior, C3 y C4 con resistencias de 24 MPa y 22 MPa, respectivamente, valores ligeramente inferiores en los sistemas a base de sales con módulo del

activador de 0.1. Es decir, a menor módulo, menor resistencia a la compresión para los sistemas a base de sales.

3.2. Etapa 2. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Sólido.

En el trabajo previo, se analizaron los cementantes híbridos en función del tipo y módulo del activador y el comportamiento mecánico bajo diferentes condiciones. Con el fin de identificar el más eficiente, en cuanto a propiedades mecano-físicas. Como anteriormente se discutió, los sistemas más eficientes fueron los activados con Na_2SO_4 y con bajas concentraciones del mismo. Es decir, con módulo ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) más bajo. Por lo que, se procedió a hacer un estudio detallado utilizando este mismo activador con diferentes condiciones para identificar los diferentes efectos que se tienen al adicionar la LS, al moler o tamizar la FA y/o al sustituir constituyentes de las mezclas, en concentraciones bajas del activador (Na_2SO_4). Para poder evaluarse, además de su comportamiento mecano-físico, su comportamiento mineralógico y microestructural a partir de diferentes técnicas analíticas descritas a continuación. Como ya se ha hecho mención en la sección de metodología experimental, esta parte se realizó con otras materias primas, por lo que fue necesario de su caracterización previa antes de utilizarse en las dosificaciones.

3.2.1. Caracterización de las Materias Primas

La caracterización partió de las pruebas de distribución del tamaño de partícula de difracción de rayos X de las fases mineralógicas y la composición química por fluorescencia de rayos X. Además de algunas cuantificaciones mediante el método de Rietveld para estimar la fracción vítrea de los materiales, de la FA, OPC y LS. La distribución del tamaño de partícula determinada por granulometría laser de las materias primas, se muestra en la Figura 32, donde se aprecian diferentes modas para LS, una más intensa donde 2 μm corresponden al 6% de la masa y otra donde aproximadamente 70 μm corresponden al 2% de la masa, con 32 μm que pasan el 80% del volumen acumulado. En lo que respecta a FAm se aprecia una moda de 40 μm aproximadamente que corresponde al 4.5% de la masa, donde las 32 μm pasan el 85% del volumen acumulado y las 20 μm pasan el 60% del volumen acumulado, para FAt se tiene una moda de 12 μm , aproximadamente, que corresponde al 7.2% de la masa y donde las 20 μm pasan el 90% del volumen acumulado. Los valores para el OPC corresponden a una sola moda

similar a las FAt y FAm con valores de 30 μm que corresponden al 6.2% de la masa, donde las 32 μm pasan el 85% del volumen acumulado.

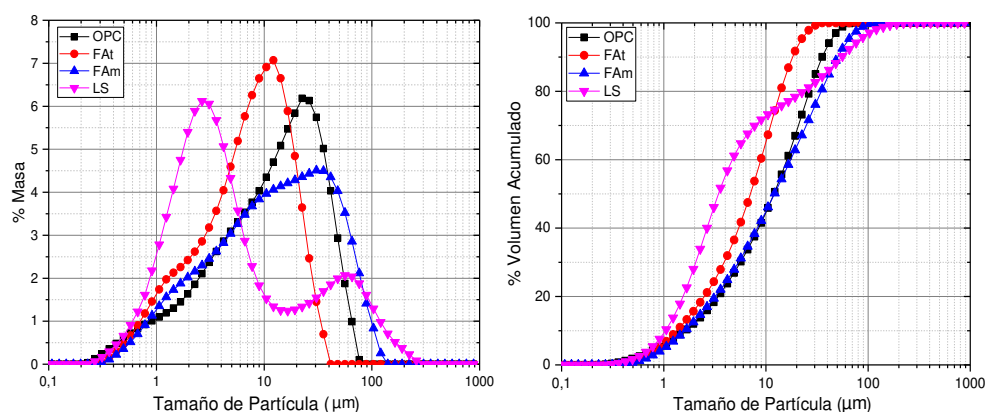


Figura 32. Granulometría láser de las materias primas: Cemento Portland 52.5R (OPC), Ceniza Volante tamizada por 20 μm , Ceniza Volante molida por 30" (FAM) y Caliza molida por 30" (LS).

En lo que respecta a las cenizas volantes (FAt y FAm), se pudo observar que con el tamiz de 20 μm utilizado para la FAt, se obtuvo tamaños de partículas más pequeños que con la molienda (FAM), con el 60% que pasa. Aunque una de las ventajas con la molienda es la eficiencia del material, ya que se obtiene el 100% como material efectivo, pero al tamizar se pierde aproximadamente el 30% del material, entonces es de importancia verificar más adelante, la factibilidad de moler o tamizar, en función de los resultados obtenidos de los materiales cementantes. La composición química elemental llevada a cabo por Fluorescencia de Rayos X se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Composición química por XRF de las materias primas (OPC, FAt, FAM, LS).

Compuesto	%FAt	%FAM	%OPC	%LS
SiO ₂	49.8	50.40	16.94	0.86
Al ₂ O ₃	25.35	24.69	3.62	0.34
Fe ₂ O ₃	7.78	8.64	2.94	0.20
CaO	3.47	2.92	67.79	54.72
Na ₂ O	0.86	0.80	0.11	-
K ₂ O	4.47	4.47	0.95	0.03
MgO	1.80	1.64	1.40	0.23
MnO	0.08	0.07	0.06	0.02
CuO	0.01	0.02	0.03	-
SO ₃	0.82	0.80	3.84	0.01
P.C	3.10	3.63	1.50	43.40
Otro	2.46	1.92	0.82	0.19
Total	100	100	100	100

Se puede observar que con la molienda de la ceniza volante (FAM) o la tamizada por la malla de 20 μm (FAt), no hubo un cambio significativo en su composición química. En FAt y

FAM se obtuvieron altos contenidos de SiO_2 , en el rango de 50%, Al_2O_3 alrededor de 25%, de Fe_2O_3 8% y un 3% de CaO , altos contenidos de álcalis como K_2O en un 4.5 %, algunos compuestos minoritarios alrededor del 0.1% y las pérdidas por calcinación en un 3% – 3.5%. La composición química del OPC tipo 52.5 R consiste en altos contenidos de CaO , alrededor de 68%, SiO_2 en 17%, Al_2O_3 en 3.6%, Fe_2O_3 en 2.9%, bajos contenidos de álcalis como K_2O , Na_2O , MgO con 0.95%, 0.11% y 1.40%, respectivamente. Algunos sulfatos como SO_3 en un 3.8% y las pérdidas por calcinación en 1.5%. En lo que respecta a la composición química de LS, presenta altos contenidos de CaO en un 54.7%, compuestos minoritarios como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , con 0.86%, 0.34% y 0.20%, respectivamente. Además de algunos álcalis como K_2O en 0.03%, MgO en 0.23%, MnO en 0.02%, y pérdidas por calcinación en un 43.40%.

La composición mineralógica por XRD de las materias primas se muestra en la Figura 33. Tanto FAM como FAt (Figura 33a y Figura 33b) presentan el mismo patrón de difracción sin cambio aparente, con las mismas fases cristalinas. En ambos patrones se pueden observar picos correspondientes a los minerales de Hematita (Fe_2O_3), Mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$) y Cuarzo (SiO_2); además de una gran zona vítrea ubicada entre los 20° - 40° 2 theta, zona característica de las cenizas volantes, que indican la fracción amorfa del material. El patrón de difracción mostrado en la Figura 33c, indica la composición mineralógica característica de los OPC, altos contenidos de silicatos de calcio en forma de alita (Ca_3SiO_5) y belita (Ca_2SiO_4), además de fases minoritarias de aluminio en forma de celita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) y ferrita ($(\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_5)$). El patrón mostrado en la Figura 33d, indica la composición mineralógica del CaCO_3 , un material meramente cristalino compuesto del mineral de calcita.

Para los tiempos de fraguado se tomaron en cuenta las dosificaciones más representativas de los sistemas de pastas mostradas en la Tabla 13. Los sistemas mostrados fueron seleccionados, ya que, con base en la caracterización de las materias primas, no hay un cambio significativo entre la FAt y FAM, por lo que se trató de analizar los tiempos de fraguado con base en la de mejor eficiencia (FAM), por los resultados de resistencia a la compresión que más adelante se detallan, se pudo comprobar que no había diferencia entre utilizar FAt o FAM en los sistemas de pastas, por lo que, para los tiempos de fraguado solo se utilizaron las dosificaciones mostradas en la Figura 34, donde se presentan los resultados obtenidos de los tiempos de fraguado. En todos los casos estos valores están dentro de lo estipulado por la norma EN 196-3. La presencia de caliza (PL y PLs) en la hidratación del cemento Portland (P) tiende a acortar los tiempos de fraguado especialmente el tiempo final. No obstante, se observa un claro incremento en los tiempos de inicio y final de fraguado por la presencia de ceniza volante (PM y PMs) respecto al material de referencia (P).

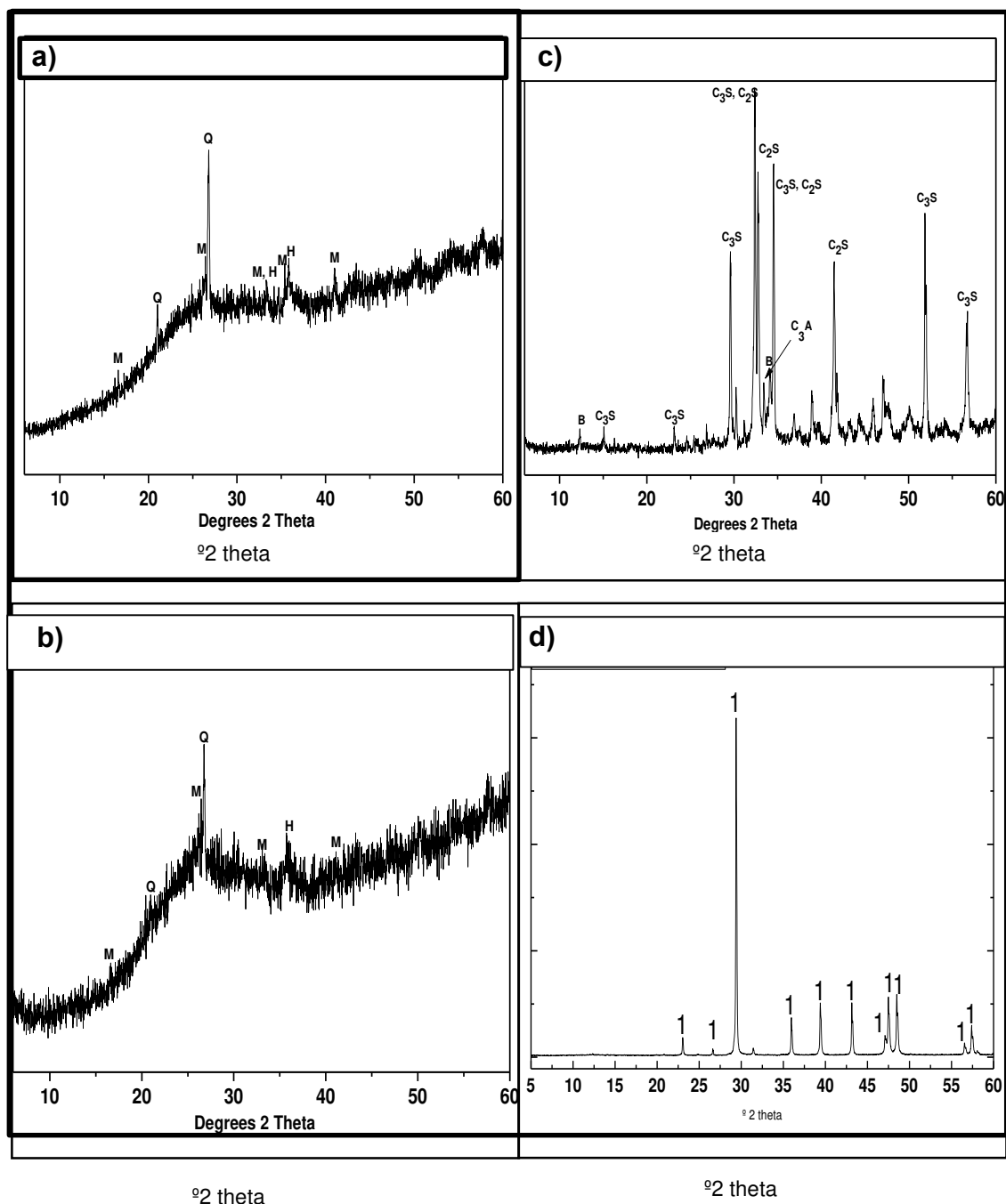


Figura 33. Difractogramas de rayos X de las materias primas: a). FA molido, b). FA tamizada, c). OPC 52.5 R y d) LS molido por 30 min. Leyenda: H: hematita (Fe_2O_3); M: mullita ($Al_6Si_2O_{13}$); Q: cuarzo (SiO_2), C_3S : alita (Ca_3SiO_5); C_2S : belita (Ca_2SiO_4); C_3A : Aluminato tricalcico ($Ca_3Al_2O_6$); B: Ferrita ($Ca_2(Al, Fe^{+3})_2O_5$); 1: Calcita ($CaCO_3$).

Tabla 13. Dosificación de los cementos híbridos representativos (OPC, FAm, LS).

Nom.	Sustitución (% en peso)				l/s ratio
	OPC	FAm	LS	Na ₂ SO ₄ (NS)	
P	100	---	---	---	0.27
PM	30	70	-	---	0.27
PMs	30	65	-	5	0.27
PL	30	---	70	---	0.27
PLs	30	---	65	5	0.27
PMLs	30	55	10	5	0.27
P ₂₀ MLs	20	65	10	5	0.27

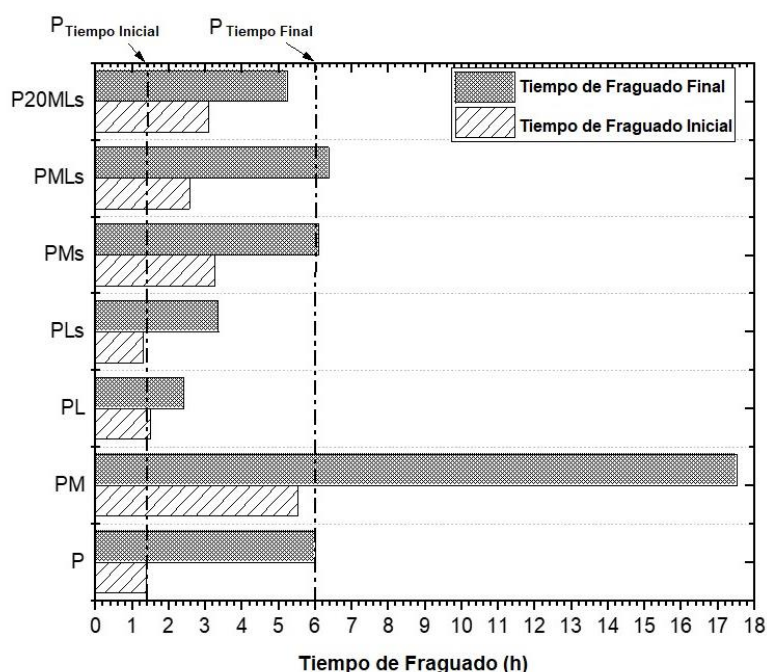


Figura 34. Tiempos de fraguado inicial y final de los cementos híbridos.

El elevado contenido de ceniza (70% y 65%) incrementa el inicio de fraguado ($t_i=1.40\text{h.}$; 4.27h. ; y 3.26h. ; para P, PM y PMs respectivamente). No obstante, el efecto más notable es en el final de fraguado en ausencia de activador (PM) 17.54 h. Este incremento es claramente menor en presencia del activador alcalino (cemento alcalino híbrido, PMs), donde los valores se asemejan más al cemento de referencia (P). Este resultado pone de manifiesto la necesidad de incorporar el activador alcalino en cementos con muy elevados contenidos de adiciones minerales. En lo que respecta a la adición de caliza a los cementos alcalinos híbridos, mezclas ternarias (PMLs y P₂₀MLs) se observa que aumenta el tiempo de inicio de fraguado, y tiende a disminuir el tiempo final de fraguado (ver Figura 34), con respecto tanto al cemento de referencia (P) como PMs. Estos resultados ponen de manifiesto que la caliza en los cementos

alcalinos híbridos tiende a acelerar los tiempos de fraguado, comportamiento similar al observado en la hidratación de cementos portland o cementos mezcla [151, 152].

En la Figura 35 se presentan los resultados de velocidad de desprendimiento de calor y de calor total obtenido por calorimetría isotérmica por conducción. Las curvas de velocidad de desprendimiento de calor son muy similares en todos los casos, presentan un primer pico muy difícil de detectar, seguido de un breve periodo de inducción y la formación de un segundo pico de aceleración-desaceleración asociado a la formación y precipitación de los productos de reacción [151, 152, 153]. En este pico se observa un pequeño hombro en la etapa de desaceleración asociado a la depleción de los sulfatos [154]. En las figuras de velocidad de desprendimiento de calor se han dibujado unas líneas que se corresponden con los tiempos de inicio y final de fraguado determinados anteriormente. Se observa claramente como en todos los casos los tiempos de fraguado coinciden con la etapa de aceleración tal y como sucede en la hidratación de cemento portland [151].

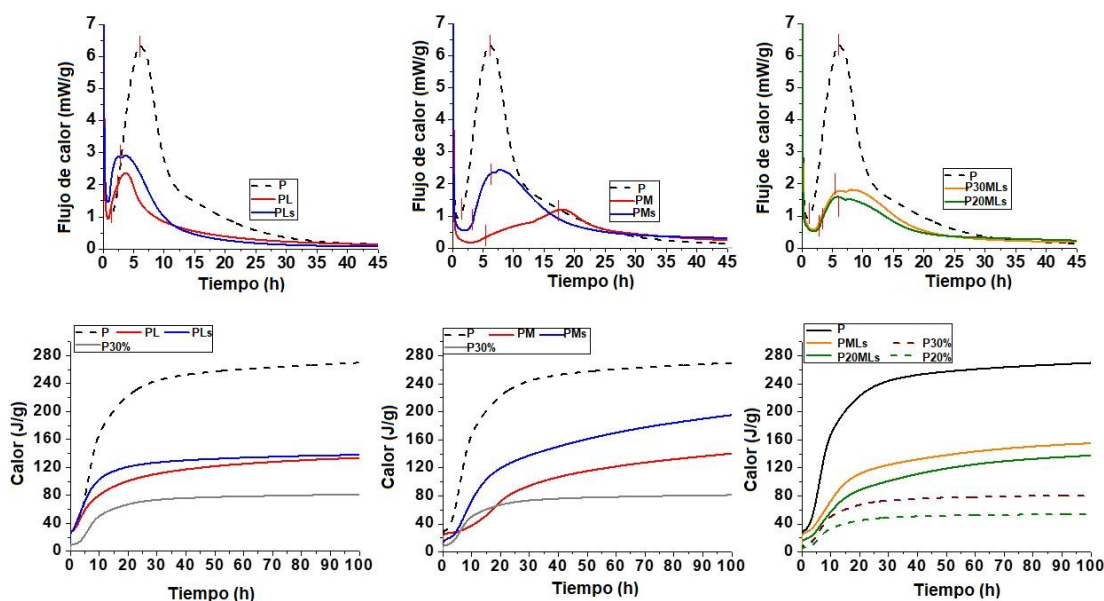


Figura 35. Velocidad de hidratación y calor total liberado de los cementos híbridos.

La presencia de polvo de caliza en grandes cantidades (PL y PLs) acelera la hidratación, pero disminuye la intensidad lo cual se corresponde con un menor calor de hidratación. No obstante, el calor liberado por PLs es superior a PL, y ambos calores superiores al calor asociado a un 30% de cemento (P30% ver Figura 35). Esto puede ser debido a que algo de caliza está reaccionando; a que la caliza acelere la reacción del cemento o lo más probable a ambas cosas. En presencia de ceniza (PM y PMs), tal y como se observó en los tiempos de fraguado sin la presencia del activador (PM) la cinética de reacción se retrasa mucho y

disminuye el calor de hidratación. En presencia del activador PMs el cemento reacciona antes y libera más calor (200 J/g a 100h.) valor claramente superior al observado en las otras mezclas (PL, PLs y PM) y a lo que correspondería con la hidratación del 30% de P. Estos datos corroboran la importancia del activador [153], en la elaboración de cementos con muy elevados contenidos de ceniza (cementos alcalinos híbridos). En lo que respecta al efecto de la adición de un 10% de polvo de caliza en dichos cementos híbridos (PMLs y P20MLs), la caliza tal y como se observó en los tiempos de fraguado modifica ligeramente la cinética, el pico aparece a valores similares que en PMS y P, pero con menor intensidad lo cual se traduce en calores de hidratación ligeramente inferiores (150 j/g y 136 j/g para PMLs y PML a 100 h. respectivamente).

3.2.3. Resistencia a la Compresión de los Cementos Híbridos (Sistemas de Pastas).

Los resultados de resistencias a la compresión de los sistemas de pastas evaluados a 3, 28 y 90 días se muestran en la Tabla 14. Los resultados de resistencia a la compresión para todos los sistemas mostraron una tendencia de incremento en su desarrollo con el paso del tiempo de hidratación, llegando a obtener valores que superaron los 30 MPa a los 3 días de curado en los sistemas híbridos más complejos, cementos ternarios compuestos de OPC, FA, LS con el activador (PMLs), alcanzando valores de resistencia superiores a los 30 MPa a los 3 días de curado.

Tabla 14. Resistencia a la compresión de los cementos híbridos hasta 90 días de curado.

Mezclas	f'c (MPa)					
	3 días	δ	28 días	δ	90 días	δ
P	58.5	0.4	62.4	0.7	70.4	0.5
PM	21.6	0.6	27	0.9	39.3	0.6
Ps	19.1	1.2	20.6	0.7	25.3	0.2
PMs	25.7	1.0	41.6	1.6	51.3	0.5
PL	25.4	0.3	27.4	1.1	30.1	0.4
PML	16.0	0.7	24.1	0.8	23.7	1.7
PMLs	30.3	0.6	49.1	0.5	51.3	1.0
P20MLs	19.5	0.8	35.5	0.7	36.05	0.8
PTs	28.3	0.8	43.5	1.5	50.2	0.4
PTLs	20.4	0.6	34.2	1.0	31.2	0.3
PLs	24.3	0.6	39.4	0.4	41.2	0.5

En los demás sistemas se puede apreciar valores de resistencia que van desde los 20 MPa a los 3 días de curado y de 30MPa y 40 MPa a los 28 y 90 días de curado, aproximadamente. Con base en el comportamiento mecánico del material cementante, se pudieron apreciar las diferentes tendencias, dependiendo del tipo de ceniza volante (FAt/FAm), la adición de caliza (LS), el efecto del activador (Na_2SO_4) y el de la sustitución de los constituyentes, así como del uso de las adiciones pequeñas del OPC dentro de la composición de los cementos híbridos. Como se puede observar en la Figura 36, los resultados de resistencia a la compresión muestran que el tamizar o moler la ceniza volante, no representa para este trabajo, un cambio significativo, ya que los valores obtenidos son prácticamente los mismos.

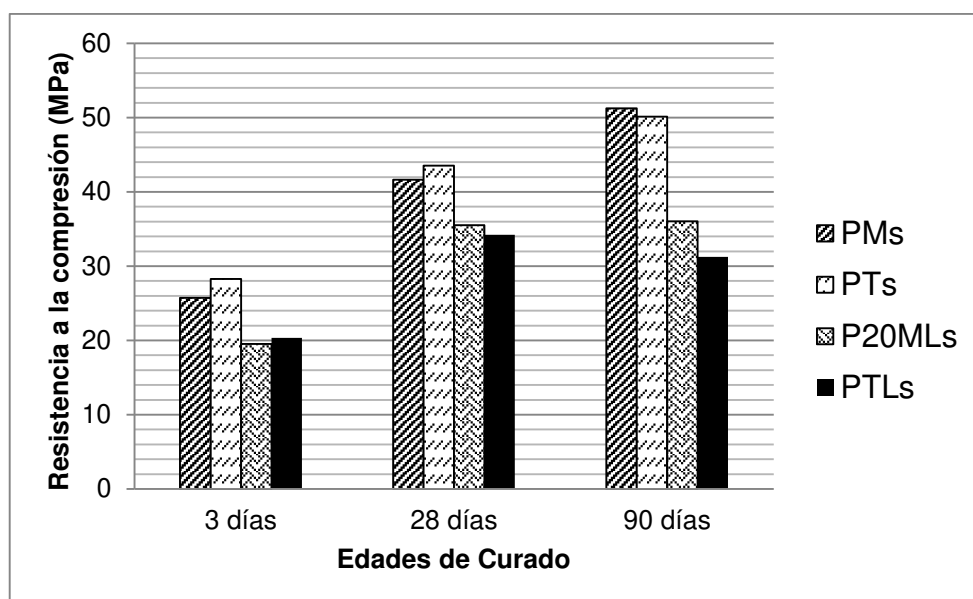


Figura 36. Resistencia a la compresión de los cementos híbridos a base de ceniza volante tamizada por la malla de 20 μm (FAt) y ceniza volante molida por 30" (FAm). Simbología: PMs (30%OPC+65%FAm+5%NS), PTs (30%OPC+65%FAt +5%NS), P20MLs (20%OPC+65%FAm+10%LS+5%NS).

Cuando se utiliza FAt o FAm se puede observar que no hay un cambio significativo en los valores de resistencia. Indiscutiblemente, la finura de la FA obtenida por molienda y la que se tiene al tamizar, en este caso, han representado cierta eficiencia para los sistemas de pastas. Es sabido que con la molienda de la FA se incrementa el área superficial y por ende la reacción puzolánica, aunque disminuya su grosor de partícula. En el caso de la FA tamizada se vuelve más fina, pero se tiene cierta fracción de partículas gruesas lo que beneficia a la formación de fases como la Portlandita y la mulita, que ayudan en el desarrollo de resistencia [155]. Haciendo una comparación entre PMs y PTs mostradas en la Figura 36, en ambos casos el desarrollo de la resistencia a la compresión va en aumento y sin mostrar cambios significativos, en 3 días alcanzaron una resistencia de 25.73 MPa y 28.27 MPa, a 28 días una de 41.63 MPa y 43.54 MPa y a los 90 días de 51.25 MPa y 50.14 MPa, respectivamente. Este mismo efecto se puede

observar en los sistemas adicionados con LS, P₂₀MLs y PTLs donde las diferencias en los valores de resistencia no superan los 4 MPa. Lo que indica que la ceniza volante tamizada por 20 micras o molida por 30", brindan propiedades mecánicas similares. En lo que respecta a la adición de LS, utilizando los sistemas de la Figura 37 PMs y P₂₀MLs, se puede observar una disminución considerable en el desarrollo de resistencia en todas las fechas de curado, comparando cada fecha de ambos sistemas a 3 días las resistencias. Lo que dio como resultado 25.73 MPa y 19.54 MPa, a 28 días de 41.63 MPa y 35.51 MPa y a los 90 días de 51.25 MPa y 36.05 MPa, respectivamente.

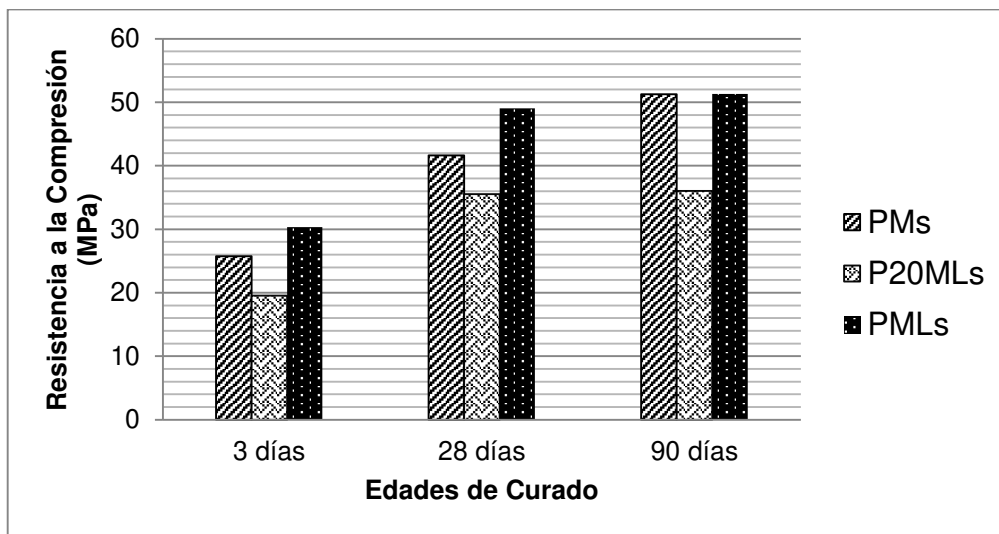


Figura 37. Resistencia a la compresión de los cementos híbridos a base de ceniza volante ceniza volante molida por 30" (FAm). Simbología: PMs (30%OPC+65%FAm+5%NS), P20MLs(20%OPC+65%FAm+10%LS+5%NS),PMLs(30%OPC+55%FAm+10%LS+5%NS).

En edades tempranas la disminución de resistencia de PMs con respecto a P₂₀MLs fue de aproximadamente 6 MPa. Sin embargo, en edades tardías esa disminución es representativa de 14 MPa. Esto es debido a que LS está actuando como efecto de dilución, al sustituir LS por el OPC, también se está sustituyendo una fracción reactiva del material cementante, como sucede en materiales cementantes suplementarios donde el efecto de relleno produce este fenómeno [156]. Tomando como ejemplo PMLs y P₂₀MLs, se puede observar la manera en que la resistencia a la compresión se incrementa en todas las fechas de curado, a 3 días P₂₀MLs presenta una resistencia de 19.5 MPa y en esa misma fecha, PMLs presenta una de 30.32 MPa, casi el doble de resistencia, para llegar a los 90 días a 36.05 MPa en P₂₀MLs y a 51.30 MPa en PMLs. Por el hecho de que PMLs contiene 30% de OPC y P₂₀MLs contiene el 20%, lo que corrobora, que con un 10% más de OPC en los sistemas de pastas se puede tener mayor fracción de fase reactiva y, por lo tanto, mayor desarrollo de resistencia mecánica.

Otro de los efectos que se pueden observar es el incremento en el desarrollo de resistencia al cambiar el porcentaje de adición del OPC desde 20% a 30% como se muestra en la Figura 37. Haciendo una comparación entre P₂₀MLs y PMLs, se puede observar este efecto en cada una de las fechas de curado, a 3, 28 y 90 días con resistencias de 19.5 MPa, 35.5 MPa, 36.1 MPa y 30.3 MPa, 49.1 MPa, 51.3 MPa, respectivamente, teniendo un incremento aproximadamente de 11 MPa. Esto puede ser debido a la formación de productos de hidratación procedentes del OPC, que se encuentran compartiendo la matriz cementante con geles de la activación alcalina. Además, con el incremento de OPC dentro de las mezclas, se adiciona calcio reactivo, el cual ayuda al crecimiento de productos de hidratación y por ende al desarrollo de resistencia a la compresión [157]. Estos resultados son similares a los reportados por Nath en el 2012, quién dice que la adición de OPC en los sistemas activados alcalinamente puede ser una medida eficaz para mejorar las propiedades a temperatura ambiente, ya que tiene un mecanismo de reacción exotérmico que puede aumentar la temperatura de reacción por la activación y ayudar en el desarrollo de resistencia [158].

Para poder identificar el efecto del activador en la resistencia a la compresión y el que se tiene adicionando LS, se utilizó una comparativa con lo que sucede con los cementos activados con Na₂SO₄ y los de referencia sin la utilización del activador. Para comprender el efecto que se tiene al adicionar la LS se sacó la correspondiente fracción porcentual de la resistencia a la compresión que se puede tener con la adición máxima de 30% de OPC, como se muestra en la Figura 38. Comparando PM y PMs de la Figura 16a. Puede verse en todas las edades de curado una tendencia de incremento considerable de resistencia de PMs respecto a PM, tomado de referencia los 28 días de curado PM alcanza una resistencia de 27 MPa y PMs alcanza una de 41 MPa. Aproximadamente un incremento de 34% y la misma tendencia se puede observar en las demás fechas de curado. Al comparar P₃₀ con PM y PMs, se puede ver claramente que al activar con Na₂SO₄ la resistencia a la compresión se ve favorecida significativamente, de aquí la importancia de utilizarse, inclusive cuando se compara el 30% de resistencia de P (P₃₀), también la resistencia incrementa considerablemente con la adición de FA en más del 30%, esto puede verse al comparar PM que tiene una resistencia de 27 MPa y P₃₀ que tiene una resistencia de 20 MPa a 28 días de curado, al comparar P₃₀ con una resistencia de 20 MPa y PMs con una resistencia de 42 MPa, el incremento es del doble a 28 y 90 días de curado, lo que evidencia el efecto de utilizar la activación alcalina.

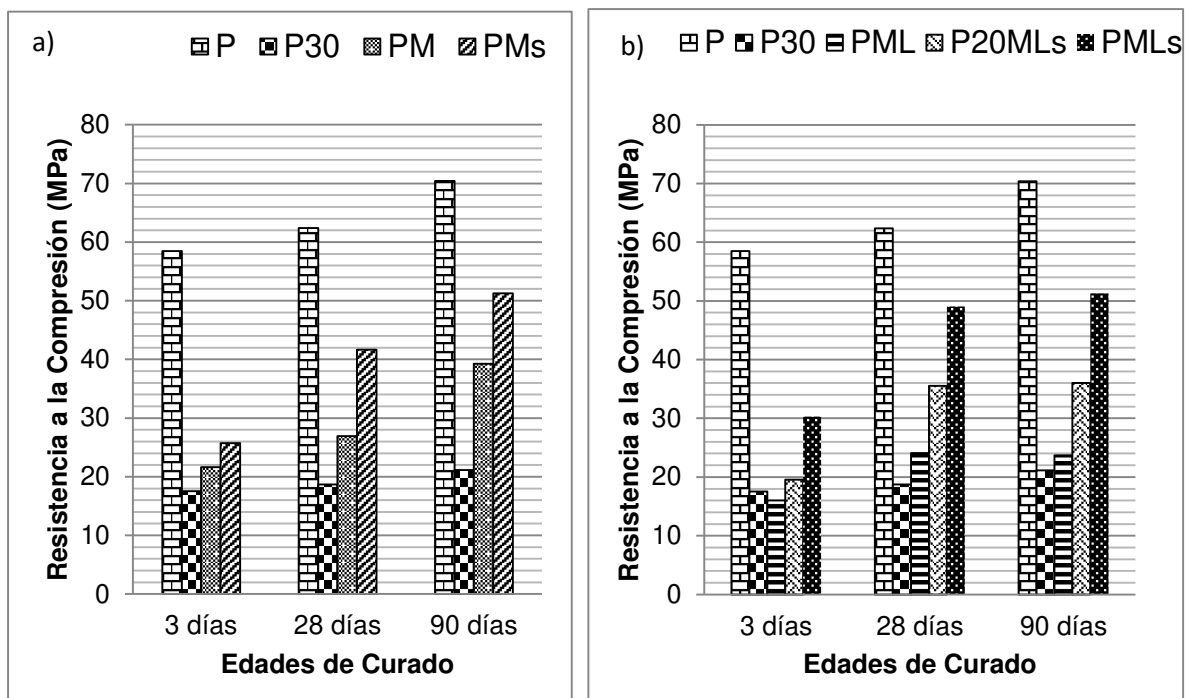


Figura 38. Resistencia a la compresión de los sistemas de pastas de referencia y de los cementos híbridos, a). sin adición de caliza (LS) y b). con adición de caliza (LS). Simbología: P (100%OPC), P₃₀ (30% del OPC), PM (30%OPC+70%Fam), PMs (30%OPC+65%Fam+5%NS), PML (20%OPC+70%Fam+10%LS), P20MLs (20%OPC+65%Fam+10%LS+5%NS), PMLs (30%OPC+55%Fam+10%LS+5%NS).

En los cementos de la Figura 38b, se puede ver también la importancia de utilizar el activador al adicionar LS, comparando PML con una resistencia de 24 MPa y P₂₀MLs con una resistencia de 35 MPa, en todas las edades de curado, desde los 3 días hasta los 90 días. La resistencia es más alta en P₂₀MLs que en PML, alrededor de 29% a los 28 días de curado, y si se hace una comparación entre PML y PMLs que contiene el 10% más de OPC, se tiene un incremento en los valores de resistencia de casi el 50% en todas las edades de curado, iniciando con una resistencia de 16 MPa y 30.3 MPa a los 3 días, de 24 MPa y 49 MPa a los 28 días y de 23.7 MPa y 51.3 MPa a los 90 días de curado, respectivamente.

3.2.4. Caracterización Mineralógica por Difracción de Rayos X (XRD)

En esta parte, con base en los resultados de las resistencias a la compresión, se seleccionaron diferentes sistemas de pastas representativas, con el fin de analizar el efecto de la adición de caliza en los productos de la reacción generados en los cementos híbridos, seleccionando las muestras PM, PMs y PMLs. Para poder identificar el efecto de la adición de FAt y FAM en la composición mineralógica se utilizaron los sistemas PTs y PTLs, para su caracterización, tanto por XRD como por otras técnicas posteriormente descritas.

En la Figura 39 se muestran los difractogramas de las pastas obtenidos a 3, 28 y 90 días. El difractograma de los materiales de partida se muestran en la Figura 33. Las fases cristalinas características de la FA (cuarzo (Q), Mullite (M) y hematite (H)) prevalecen ya que actúan prácticamente como inertes. Sin embargo, las fases del OPC anhidro como el C_2S y C_3S , tienden a disminuir o a desaparecer con el paso del tiempo, como consecuencia de las reacciones de hidratación. Como fases cristalinas nuevas se observa la formación de etringita (E) y portlandita (PI), en los tres sistemas.

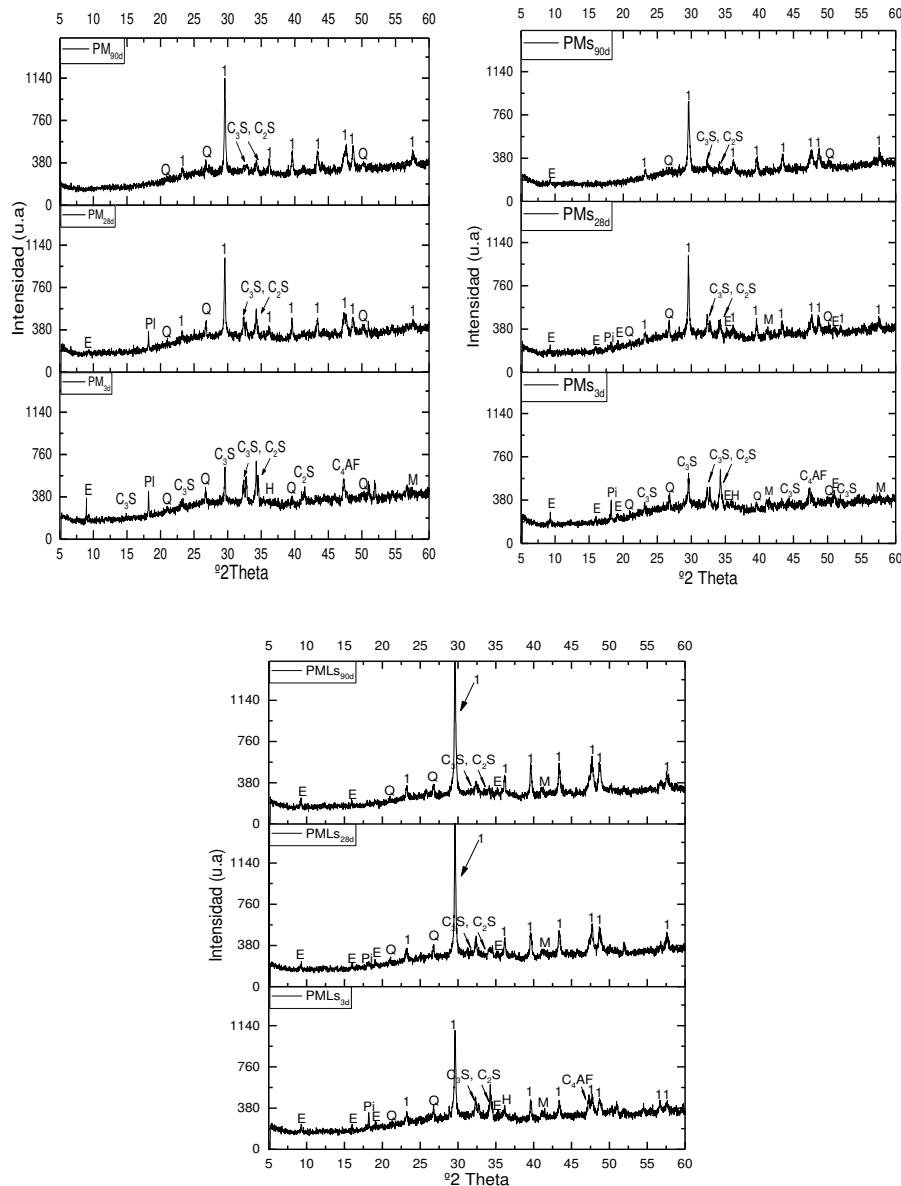


Figura 39. Difracción de Rayos X a los 3, 28 y 90 días de curado de los cementos híbridos, PM (30% OPC+70% FAM), PMs (30% OPC+65% FAM+5% NS) y PMLs (30% OPC+55% FAM+10% LS+5%NS). Leyenda: 1: Calcita ($CaCO_3$); H: hematita (Fe_2O_3); M: mullita ($Al_6Si_2O_{13}$); Q: cuarzo (SiO_2); C_3S : alita (Ca_3SiO_5); C_2S : belita (Ca_2SiO_4); C_3A : Aluminato tricalcico ($Ca_3Al_2O_6$); C_4AF : Ferrita ($Fe_2O_3Al_2O_3(CaO)_4$); E: Etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)12 \cdot 26H_2O$); PI: Portlandita ($Ca(OH)_2$)

Los picos correspondientes a la E y PI aparecen desde los 3 días de hidratación. La intensidad del pico de portlandita disminuye con el tiempo de hidratación, llegando a desaparecer a los 90 días. Esto se asocia en parte a fenómenos de carbonatación y en parte a su consumo por reaccionar con el activador o con la ceniza para generar geles cementes [159, 160]. Los tres sistemas presentan cálcita aunque es evidente que la intensidad del pico es mucho mayor en PMLs (10% de caliza en polvo). Por DRX no se detectó la formación de carboaluminatos cristalinos, fases normalmente encontradas en mezclas de OPC con caliza [161]. Lo que sí se observa es una menor intensidad de los picos de ettringita en la mezcla con caliza (PMLs) pico que parece desaparecer a 90 días. Cabe Indicar que en los difractogramas de todas las pastas y a todas las edades de estudio se observa la presencia de un halo entre 20-30 °C asociado a la formación del gel o geles cementantes [162]. Con DRX no se pudo obtener mucha más información sobre la composición de este gel o mezcla de geles por ello estos materiales fueron también estudiados por FTIR, ATD/TGA y microscopia electrónica. En la Figura 40 se muestran los difractogramas de las mezclas adicionadas con ceniza volante tamizada, PTs y PTLs, ambas presentan la misma tendencia de formación de fases, al igual que con las mezclas adicionadas con ceniza volante molida, mostradas en la Fig. 16.

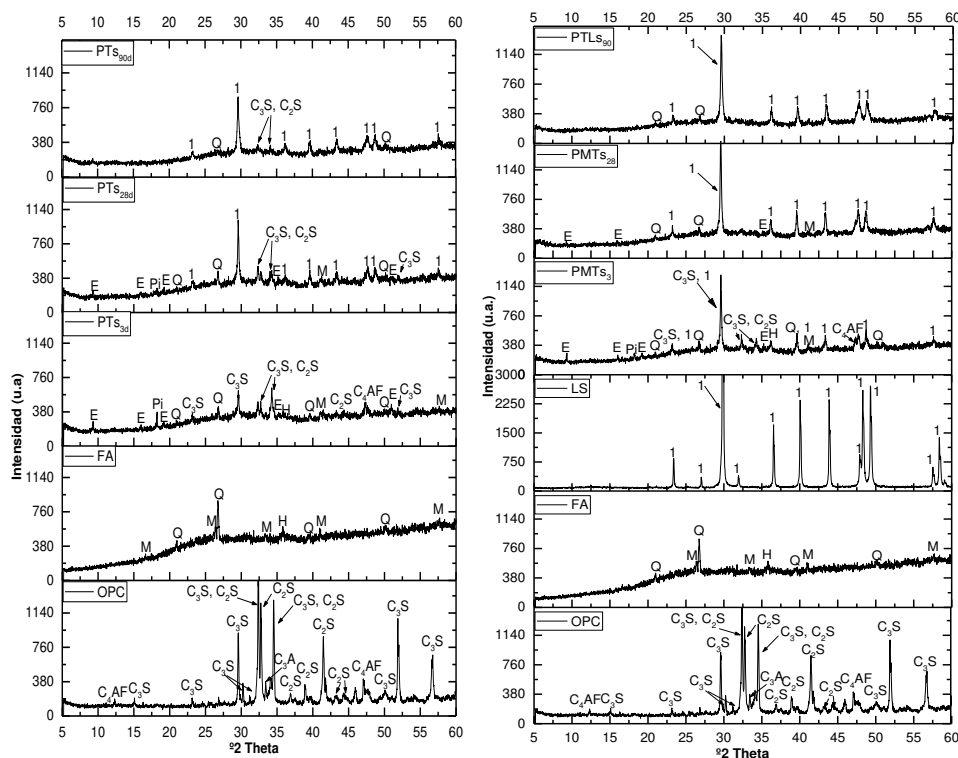


Figura 40. Difracción de Rayos X a los 3, 28 y 90 días de curado de los cementos híbridos, PTs (30% OPC+65% FAM+5% NS) y PTLs (30% OPC+55% FAM+10% LS+5%NS). Leyenda: 1: Calcita (CaCO_3); H: hematita (Fe_2O_3); M: mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$); Q: cuarzo (SiO_2); C_3S : alita (Ca_3SiO_5); C_2S : belita (Ca_2SiO_4); C_3A : Aluminato tricalcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$); C_4AF : Ferrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO})_4$); E: Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})12\cdot26\text{H}_2\text{O}$); PI: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Se observa en PTs y PTLs, difracciones de picos, donde prevalecen con el paso del tiempo algunas fases cristalinas procedentes de la ceniza, como el cuarzo (Q), la mullita (M) y la Hematita (H). También se evidencia la presencia de nuevas fases procedentes de las reacciones de hidratación, etringita (E) y Portlandita (Pi), que tienden a disolverse con el paso del tiempo. Esta disolución puede deberse a la formación de fases en conjunto con los carbonatos procedentes de los procesos de carbonatación que también se pueden observar en ambas dosificaciones, CaCO_3 (1). Y la aparición de una joroba entre los $20 - 30^\circ 2\theta$ característicos de la formación de gel o geles cementantes, procedentes de la activación alcalina, de manera similar como ocurre con los demás sistemas cementantes mencionados anteriormente y anexos en este documento (Anexo 5.1).

3.2.5. Caracterización Mineralógica por Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Por las técnicas anteriores no se observó diferencia al utilizar la ceniza volante molida o tamizada en combinación con la adición de caliza. Por lo que, para espectroscopía de infrarrojo solo se tomaron en cuenta los espectros de las muestras representativas a base de ceniza volante molida con y sin adición de polvo de caliza, PM, PMs y PMLs. Los espectros de infrarrojo de los sistemas de pastas hidratadas y anhidras se muestran en la Figura 41, donde se observan cambios característicos de los procesos de reacción. A 3 días de hidratación se observa la presencia de una banda aguda 3650 cm^{-1} asociada a las vibraciones de los grupos OH^- de la Portlandita (PI), esta banda tiende a desaparecer a medida que aumenta el tiempo de hidratación sobre todo en los cementos híbridos (PMs y PMLs). La banda ancha a 3426 cm^{-1} (2) junto a la de 1637 cm^{-1} (3), se asocian a las vibraciones de tensión y deformación de los grupos OH^- presentes en los productos de hidratación.

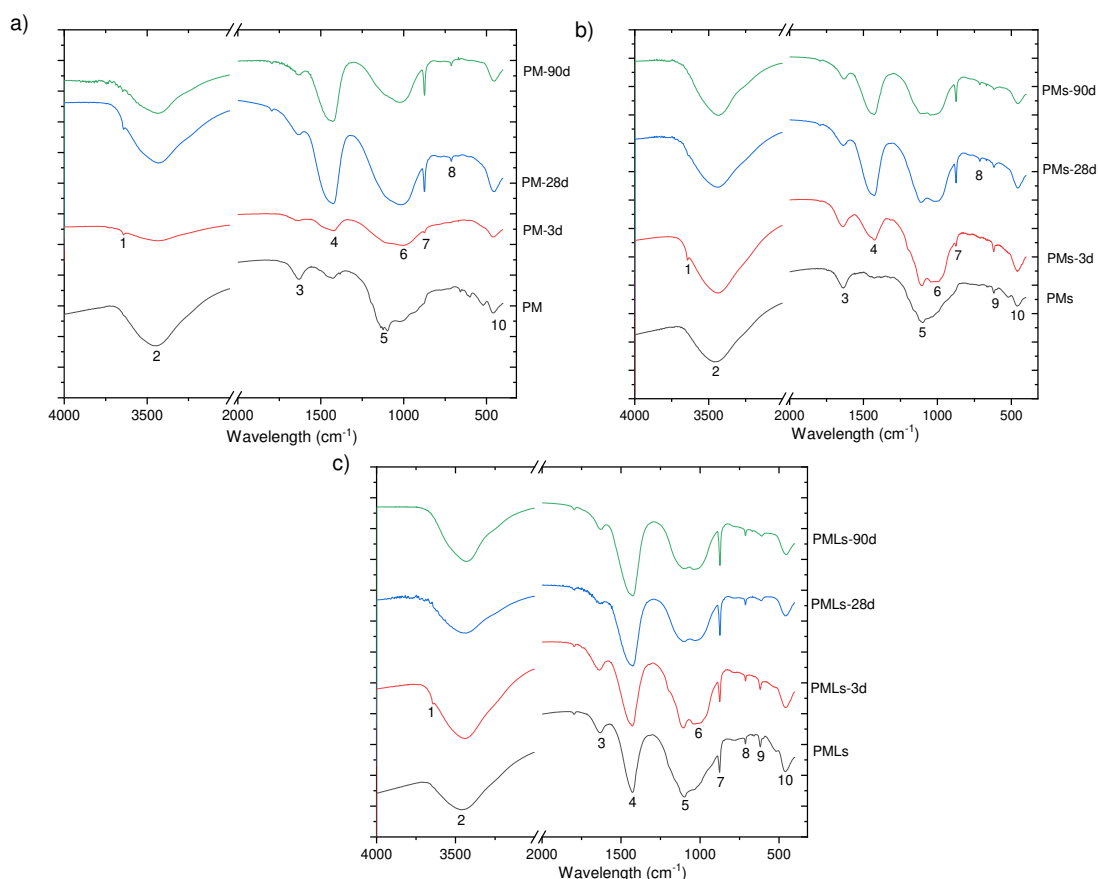


Figura 41. Espectros de Infrarrojo de las mezclas anhidras y de las hidratadas a los 3, 28 y 90 días de curado, de los sistemas a). PM, b). PMs y c). PMLs. 1 : 3650 cm^{-1} , 2 : 3426 cm^{-1} , 3 : 1637 cm^{-1} , 4 : 1429 cm^{-1} , 5 : 1106 cm^{-1} , 6 : 1037 cm^{-1} , 7 : 875 cm^{-1} , 8 : 712 cm^{-1} , 9 : 619 cm^{-1} , 10: 455.

Las bandas que aparecen a 1429 cm^{-1} (4) y 875 cm^{-1} (7), se asocian con las vibraciones de los carbonatos en forma de caliza (CaCO_3). En PM y PMs anhidros estas bandas prácticamente, no se detectan, pero a medida que aumenta el tiempo de hidratación su intensidad aumenta, lo cual indica que se está produciendo una carbonatación. En PMLs como tiene un 10% de polvo de caliza la intensidad de dichas bandas es muy grande tanto en el espectro del material de partida como en los espectros de las pastas hidratadas. Entre 900 y 1120 aparece una banda muy ancha asociada con el solapamiento de diferentes bandas. Así el hombro que aparece en 1106 se asocia a la presencia de sulfatos bien del yeso incorporado en la fracción de cemento (30%) bien del sulfato sódico incorporado como activador. La presencia de una banda a 619 cm^{-1} (9) en PMs y PMLs (ausente en PM), se asocia a la presencia de Na_2SO_4 empleado como activador. Se observa como la intensidad de dicha banda disminuye con el tiempo de hidratación lo cual confirma que el sulfato sódico esta reaccionado.

La ceniza anhidra presenta una banda ancha en torno a 1037 cm^{-1} asociada a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O, (T=Si y/o, Al). Por otro lado, los silicatos

de la fracción Clinker suelen presentar una banda en torno a 937 cm^{-1} [163]. Lo que se observa en los espectros de los materiales anhidros es un solapamiento de dichas bandas. No obstante a medida que aumenta el tiempo de hidratación se observa un ligero desplazamiento del centro de gravedad de dicha banda hacia la izquierda, conformando la formación de geles de hidratación procedentes de la activación alcalina. La banda a 712 cm^{-1} (8) es asociada a las vibraciones del cuarzo SiO_2 procedente de FA y la banda de 455 cm^{-1} (10) se asocia a las vibraciones de deformación de los enlaces O-Si-O. Estos mismos comportamientos vibracionales se observaron en los demás sistemas cementantes, mostrados en el anexo 5.2.

3.2.6. Caracterización Térmica por Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial

Para conocer el comportamiento térmico de las fases obtenidas en el proceso de hidratación por la activación, se seleccionaron a los 28 días de hidratación las muestras anteriormente analizadas (PM, PMs y PMLs) más una de referencia (P) con 100% OPC por medio de análisis termogravimétrico y térmico diferencial, como se muestra en la Figura 42. En torno a 100°C se observa en todos los casos la presencia de un pico exotérmico asociado a la pérdida de agua de los productos de hidratación principalmente (gel o mezcla de geles, etringita) [164, 165]. Mayor pérdida de agua se asocia en general a un mayor grado de reacción. Por tanto, en función de la intensidad del pico y de las pérdidas de peso asociadas (ver Figura 42), se puede establecer un orden de grado de reacción de mayor a menor $\text{P} > \text{PMLs} > \text{PMs} > \text{PM}$, lo cual concuerda bastante bien con los valores de desarrollo de resistencias observado en la sección 3.2.4.

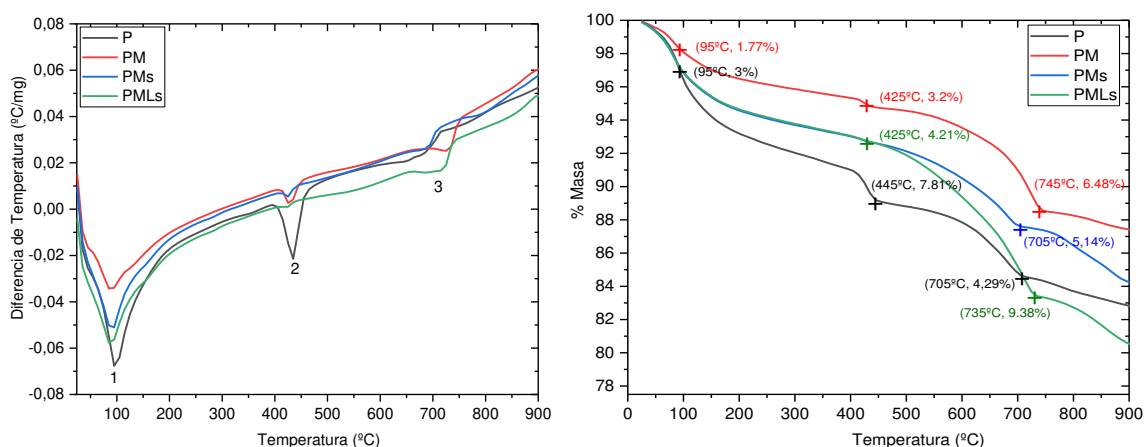


Figura 42. Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TGA) de los sistemas P (100% OPC), PM (30% OPC+ 70% FA), PMs (30% OPC+ 65% FA+ 5% NS) y PMLs (30% OPC+ 55% FA+ 10% LS+ 5% NS) a los 28 días de curado; 1: 95°C , 2: 425°C - 445°C y 3: 705°C - 745°C .

El pico que aparece hacia 425°C-445°C (2) se asocia a la descomposición de la portlandita [166]. Este pico es mucho más intenso en el cemento como cabe esperar. También se observa que dicho pico es más intenso en el cemento PM que no tiene activador, mientras que en los cementos híbridos PMs y PMLs que presentan un aparentemente mayor grado de reacción (ver pico 1), su intensidad es casi nula. Estos resultados confirman las reacciones indicadas por otros autores que se producen en los cementos híbridos [153, 167]. El pico que aparece entre 705°C-745°C (3)), se asocia a la descomposición de los carbonatos [165], este pico es mucho más intenso en PMLs ya que esta pasta contiene un 10% de polvo de caliza. En las otras pastas dicho pico se asocia a procesos de carbonatación, proceso que parece ser más intenso en PM que en los cementos híbridos. Posiblemente en este caso se produzca una mayor carbonatación de la portlandita ya que la reacción con el activador no tiene lugar.

3.2.7. Caracterización Microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido (BSEM) en Combinación con Microanálisis Puntuales por Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDX)

Para profundizar en la composición de los productos de reacción, principalmente de los geles cementantes formados, las muestras PMs y PMLs a 3 y 28 días de hidratación fueron seleccionadas para su estudio por microscopia electrónica de barrido (BSEM, ver Figura 43 y 44). Se observa la formación de una matriz relativamente compacta donde aún quedan cenizas anhidras sin reaccionar (ver punto 1). Morfológicamente no se observan grandes diferencias entre las matrices PMs y PMLs, no obstante la matriz PMLs parece algo más compacta que PMs tanto a 3 como a 28 días. Se observa que quedan aún algunas partículas de cemento sin reaccionar (punto 2, 3, 6, 9, 11) y en PMLs también se distinguen algunas partículas de caliza (punto 9).

Los análisis por EDX (Figura 44 y anexo 5.3) de los productos muestran que en todos los casos tenemos Ca, Si y Al, sin embargo; la proporción de cada uno de estos elementos varia a lo largo de la matriz, indicando la formación de una mezcla de geles en todos los casos a las diferentes edades de estudio. Cerca de las partículas de cemento se forman geles más ricos en calcio (punto 4, 7) geles tipo C-(A)-S-H. Sin embargo cerca de las partículas de ceniza se forman geles más pobres en Ca y ricos en aluminio (punto 5, 10, 12, 13), geles tipo N,C-A-S-H. No obstante, desde el punto de vista estadístico se observa que en el sistema PMLs tanto a 3 como a 28 días de curado (Figura 44b), existe una distribución más homogénea favoreciéndose la formación de una mayor cantidad de gel con mayor contenido de Calcio. Ello puede ser debido a que este material tiene menos ceniza (PMLs 55% de FA frente a PMs

65%); a que una pequeña fracción del calcio de la caliza adicionada (10%) este reaccionando; o a que haya una cierta interferencia en la obtención de datos. Los autores pensamos que lo más probable es la primera opción sin por ello excluir las otras.

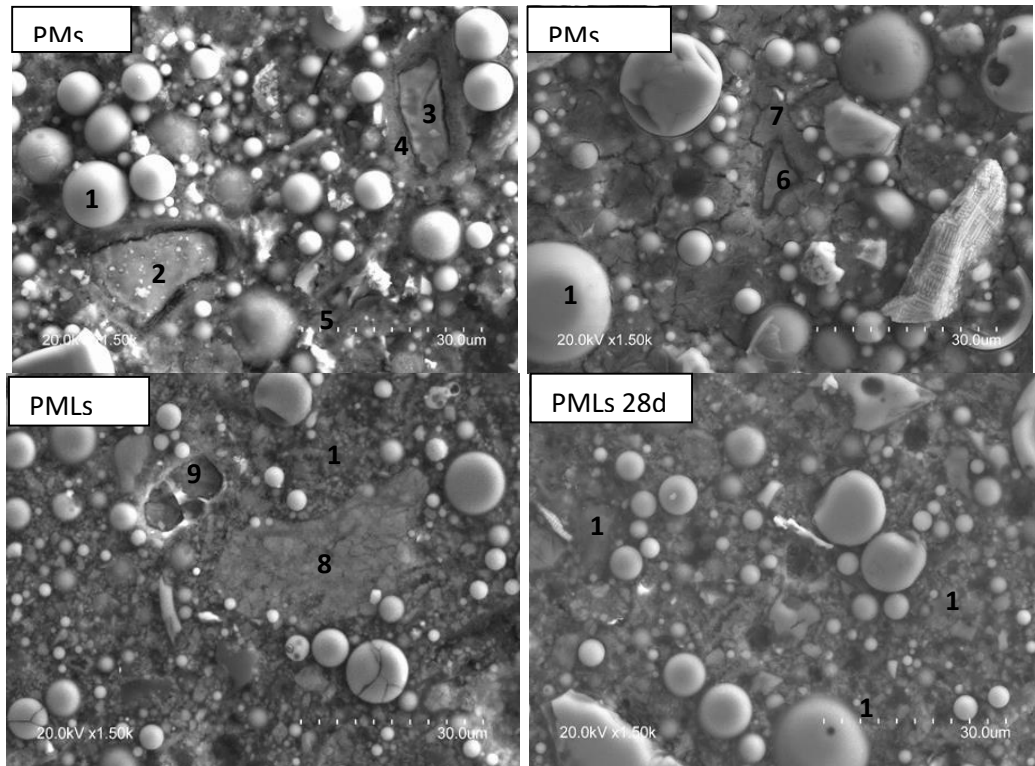


Figura 43. Microscopia Electrónica de Barrido (BSEM) de sistemas híbridos PMs y PMLs a 3 y 28 días de curado.

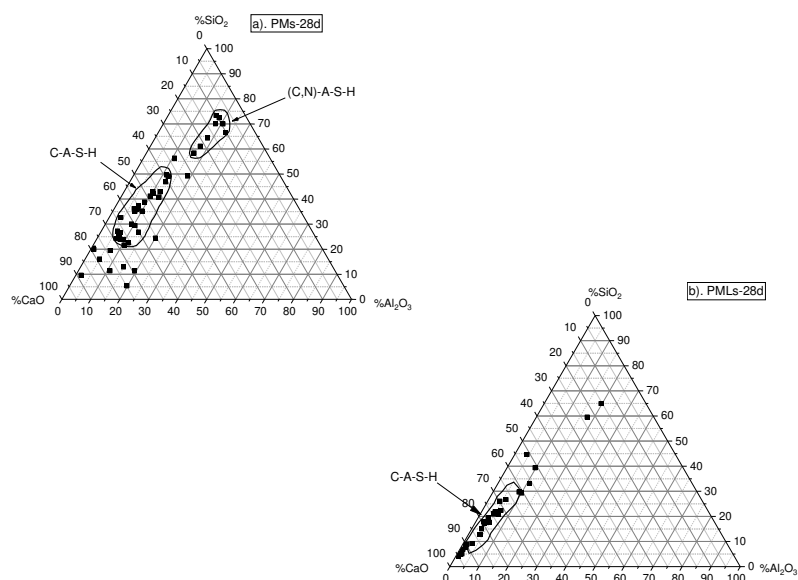


Figura 44. Microanálisis Puntuales por Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva de sistemas híbridos PMs y PMLs a 28 días de curado.

La química de los sistemas tanto de PMs (Figura 44a) como de PMLs (Figura 44b), presentan composición característica de los geles de tipo C-A-S-H. Esto como consecuencia por el alto contenido de calcio reactivo que brinda el OPC en ambos casos. Lo que se diferencia entre estos sistemas es la presencia del gel de tipo (N,C)-A-S-H presente en PMs, debido posiblemente a un aumento en el contenido de sodio que se encuentra dentro de la matriz de PMs ($\text{Na}=4\%$) en comparación con PMLs que fue de $\text{Na}=0.5$. Lo que ayuda a evidenciar el comportamiento mecánico que se obtuvo en estos sistemas cementantes con el paso del tiempo de hidratación, además de los resultados obtenidos por las técnicas instrumentales anteriormente descritas.

3.3. Etapa 3. Fabricación de Sistemas de Morteros y Concretos Híbridos, Resistencia ante el Ataque de Agentes Químicos

Con los resultados obtenidos del comportamiento mecánico, mineralógico y microestructural, anteriormente descritos, se seleccionaron cuatro muestras representativas para la fabricación de sistemas de morteros para evaluar algunas propiedades mecano-físicas, además de su comportamiento al ser expuestos ante agentes químicos, utilizando una disolución de agua de mar, sulfato sódico y ácido clorhídrico. También en este apartado se describe la resistencia que tienen estos cementos en sistemas de pastas, expuestos a elevadas temperaturas y la evaluación mecano-física de sistemas de concretos híbridos con diferentes dosificaciones.

3.3.1. Resistencia a la Compresión de los Morteros Híbridos

Para esta parte se utilizaron cuatro dosificaciones representativas (PM, PMs y PMLs) y una referencia (P) con el 100% de OPC. Las dosificaciones se muestran en la Tabla 7, de la sección 2.3.1 del capítulo de metodología experimental. Los resultados de resistencia a la compresión se muestran en la Tabla 15 y gráficamente en la Figura 45. Se observa la tendencia de incremento con el paso del tiempo de hidratación para todos los sistemas de morteros. Con base en los resultados mostrados en la Figura 45, se puede apreciar que los sistemas más completos son los que presentan mayor resistencia a la compresión en todas las edades de curado, PMLs con valores de 21 MPa a los 3 días de curado, alcanzando valores arriba de los 40 MPa a los 28 días. Comparado con el sistema con 10% menos de OPC, P₂₀MLs, se presenta una caída en la resistencia, con 8.8 MPa a los 3 días de curado y 24 MPa a los 28 días, de manera similar a cómo ocurrió en los sistemas de pastas, por el hecho de que se reduce la proporción reactiva al 10%, en este caso el OPC.

La misma tendencia se puede observar al comparar P₂₀MLs con PMs, presentando valores de resistencia de 8.8 MPa, 24.6 MPa y 16.7 MPa, 37.20 MPa a los 3 y 28 días de curado, respectivamente. Representando una reducción de los valores de resistencia en P₂₀MLs del 30% aproximadamente. Pero al comparar el sistema PMLs que contiene 10% más de OPC, con PMs, se observa un incremento en los valores de resistencia, 21.3 MPa y 42.2 MPa, 16.7 MPa y 37.22 MPa, respectivamente, un incremento de resistencia del 20% en PMLs. Lo que evidencia la importancia de la adición tanto de OPC como de LS en estos sistemas híbridos.

Tabla 15. Resistencia a la Compresión de los morteros híbridos hasta los 28 días de curado.

Mezclas	f'c (MPa)					
	3 días	δ	14 días	δ	28 días	δ
P	41.5	1.53	54.2	0.56	53.1	1.67
PM	12.5	0.18	21	0.71	23.9	1.41
PMs	16.7	0.37	32.6	0.95	37.20	0.12
P₂₀MLs	8.8	0.37	21.8	0.31	24.6	1.21
PMLs	21.3	0.5	37.1	0.35	42.2	1.10

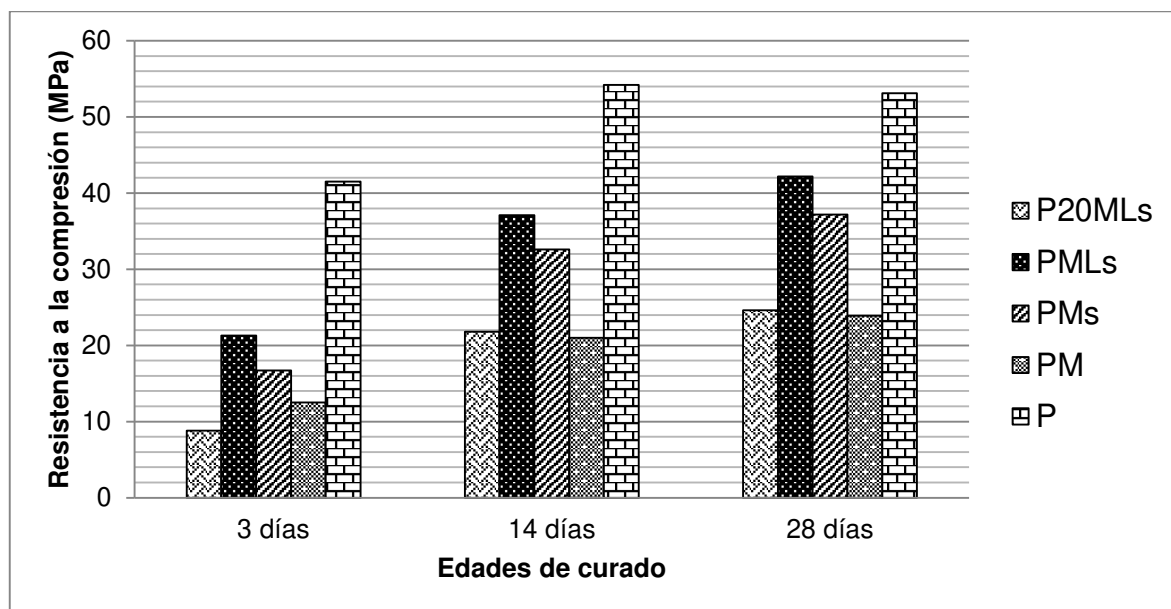


Figura 45. Resistencia a la compresión de los morteros híbridos evaluados a los 3, 14 y 28 días de curado. Simbología: P (100% OPC), PM (30% OPC+70% FAM), PMs (30% OPC+65% FAM+5% NS), PMLs (30% OPC + 55% FAM + 10% LS + 5% NS), P₂₀MLs (20% OPC + 65% FAM + 10% LS + 5% NS).

Otra de las tendencias que se puede observar es la importancia de utilizar el Na_2SO_4 como activador, tomando como ejemplo, PM y PMs, se puede observar que con el 5% de Na_2SO_4 , se tiene una mejora importante en el desarrollo de resistencia de 12.5 MPa y 23.9 MPa en PM a 16.7 MPa y 37.20 MPa en PMs, a los 3 y 28 días de curado, respectivamente, un incremento de aproximadamente el 30%. El desarrollo elevado de resistencia a la compresión del sistema P, es evidente debido a que representa el 100% de la fracción reactiva de estos materiales cementantes. Aunque la ceniza volante reacciona por medio de la activación alcalina o por su propio efecto puzolánico, la reacción es lenta a comparación con la hidratación de los cementos Portland, y el efecto que se tiene al adicionar polvo de caliza. También reduce la resistencia a la compresión, por el hecho de que se encuentra sustituyendo al OPC en las dosificaciones. Sin embargo, las dosificaciones que interesan son las activaciones alcalinas de los cementos híbridos donde solamente se adiciona como máximo el 30% del OPC. Como se ha podido observar, en los cementos híbridos es importante la adición tanto de la caliza como del activador alcalino para obtener la mejor eficiencia mecánica de estos materiales cementantes, tanto en el caso de los sistemas de morteros como en los sistemas de pastas.

3.3.2. Resistencia al Ataque Químico de los Morteros Híbridos

Los valores de resistencia ante el ataque químico se determinaron con base en el comportamiento mecánico y de la cantidad de masa presente en las mezclas después de la exposición a diferentes edades hasta completar los 28 días dentro de la disolución de HCl, Na_2SO_4 y agua de mar, ya que son los medio más comunes y agresivos con los que el material cementante puede estar expuesto una vez en estado de servicio. Los valores de resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en la disolución de HCl al 0.1 N se muestran en la Tabla 16 y gráficamente en la Figura 46. Después de cumplidos los 28 días de curado se empezó el ataque obteniéndose los siguientes valores de resistencias.

Tabla 16. Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en HCl al 0.1N.

Mezclas	F'c (MPa)					
	0 días	1 días	3 días	7 días	14 días	28 días
P _H	64.05	56.62	49.57	34.17	28.26	19.78
PM _H	29.70	22.21	19.35	13.31	10.64	9.37
PMS _H	48.30	37.62	28.04	19.85	12.47	8.29
P ₂₀ MLS _H	30.54	21.55	15	12.86	9.5	4.69
PMLS _H	45.1	42.12	31.54	23.71	15.97	11.79

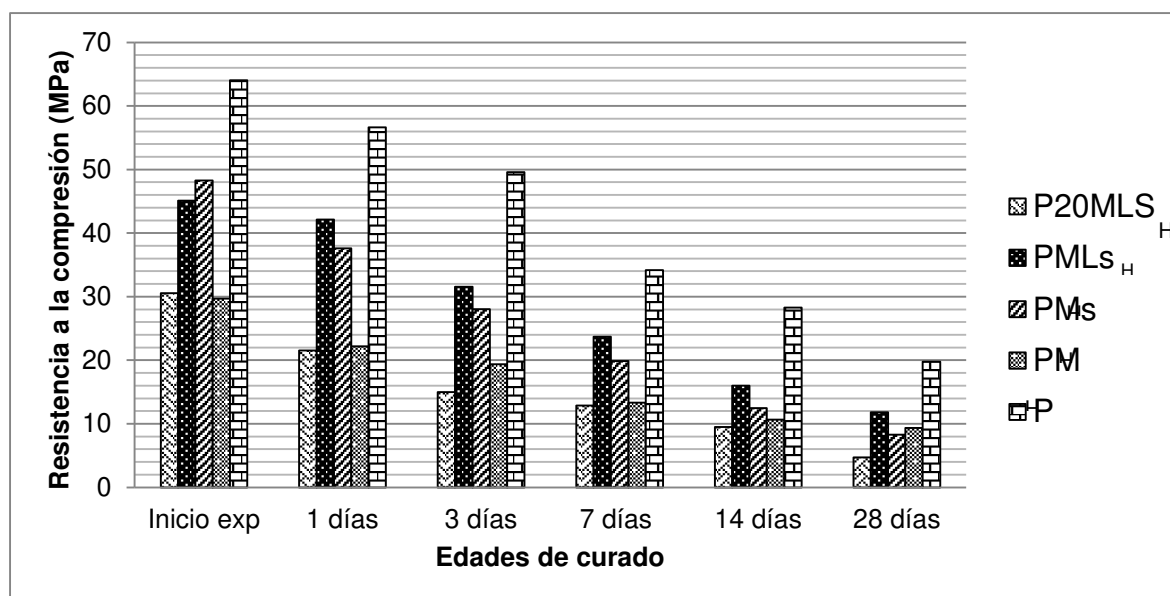


Figura 46. Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en HCl a 1, 3, 7, 14 y 28 días de exposición. Simbología: P (100% OPC), PM (30% OPC+70% FAm), PMs (30% OPC+65% FAm+5% NS), PMLS (30% OPC + 55% FAm + 10% LS + 5% NS), P₂₀MLS (20% OPC + 65% FAm + 10% LS + 5% NS).

En lo que respecta al desarrollo de resistencia a la compresión, para todos los sistemas se presenta la misma tendencia de decremento considerable desde el primer día de exposición hasta los 28 días. Este comportamiento puede ser debido a la disolución/degradación de los productos de hidratación y al incremento de la porosidad. Sin embargo, al comparar los sistemas híbridos, los que presentan mejor comportamiento de resistencia ante el ataque son PMLS_H y PMS_H, con valores iniciales de 31.54 MPa, 11.79 MPa y 28.04 MPa, 8.29 MPa, a los 3 y 28 días de curado. Una reducción de resistencia a los 28 días del 73% en PMLS_H y del 82% en PMS_H. En el caso contrario, los sistemas que presentan menor desempeño mecánico, P₂₀MLS_H y PM_H, tienen valores de resistencia de 15 MPa, 4.69 MPa y de 19.35 MPa, 9.37, a los 3 y 28 días de curado, respectivamente. Con una pérdida de resistencia a los 28 días del 85% en P₂₀MLS_H y del 68% en PM_H.

En la Tabla 17. Se aprecia el cambio de apariencia física inicial de las probetas de mortero a ensayar (tras 28 días de curado) y el de las mismas probetas al ser expuestas en HCl a los 3 y 28 días de sumergidas en la disolución. Se puede observar que en todos los sistemas se presenta un cambio significativo en la tonalidad del color, pérdida de masa en las caras y en las esquinas de las probetas, debido a la degradación del material. Corroborando la pérdida de resistencia a la compresión con el paso del tiempo de hidratación, esto debido a la descomposición de los productos de hidratación presentes en las mezclas originalmente. Como es de esperarse, si los especímenes muestran pérdida de masa como se observó en la Tabla 17, esto se reflejará en una pérdida aparente de peso como se indica en la Tabla 18 y en la gráfica

de la Figura 47. Se puede observar cómo disminuye la masa conforme incrementa el tiempo de exposición para todos los sistemas, presentando valores de 61.10 g. al inicio de la exposición y al final 55.25 g., una pérdida de 5.85g aproximadamente en el sistema adicionado con caliza (PMLS_H) y la misma tendencia se observa con la reducción del 10% del OPC (P₂₀MLS_H), con valores de 59.70 g. al inicio de la exposición y al final de 53.93 g., pérdida de aproximadamente de 5.77 g.

Tabla 17. Aspecto físico de los morteros híbridos expuestos en HCl.

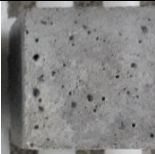





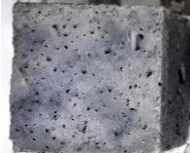
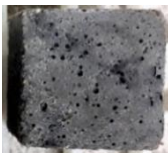


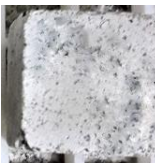




Tiempo de Exposición	Sistema P _H	Sistema PM _H	Sistema PMS _H	Sistema PMLS _H	Sistema P ₂₀ MLS _H
Apariencia Inicial					
3 días					
28 días					

Tabla 18. Pérdida de masa de los morteros híbridos expuestos en HCl.

Mezclas	Masa (g)					
	0 días	1 días	3 días	7 días	14 días	28 días
P _H	59.23	58.90	57.87	56.10	55.27	54.03
PM _H	58.63	57.83	56.60	56.37	55.43	54.71
PMS _H	60.70	59.17	58.50	57.27	55.93	54.27
P ₂₀ MLS _H	59.70	57.80	56.30	55.67	54.30	53.93
PMLS _H	61.10	60.20	59.10	58.15	56.75	55.25

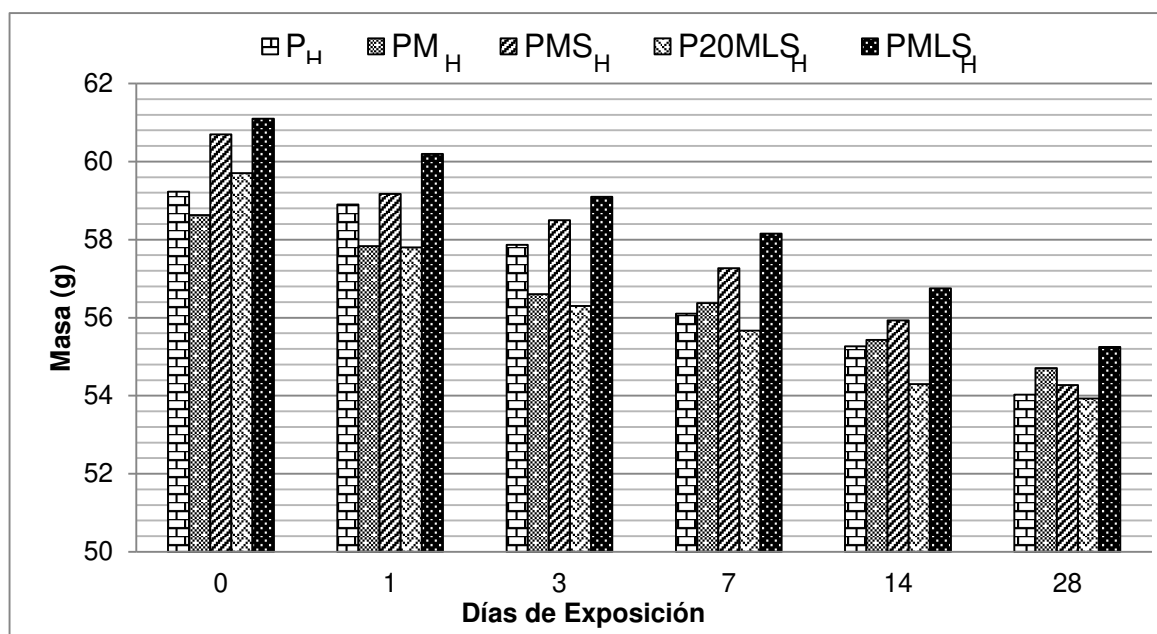


Figura 47. Pérdida de masa de los morteros híbridos expuestos en HCl al 0.1 N.

En lo que respecta a los sistemas sin adiciones de LS, PM_H y PMS_H, se tienen valores de 58.63 g. y 54.71 g., 60.70 g. y 54.27 g., con una pérdida de 3.92g. y 6.43 g., respectivamente. En el cemento de referencia P, se observan valores de masa al inicio de la exposición de 59.23 g. y al final de la exposición de 54.03 g., una pérdida de 5.2 g. Con base en estos valores, se puede determinar que en los sistemas que presentaron pérdidas de masa más altas fueron lo que contenían menos ceniza volante, conforme se incrementaba la adición los valores fueron reduciendo hasta llegar al sistema PM que presentó pérdidas más bajas.

Los morteros sometidos al ataque por agua de mar experimentan una degradación química, debido al ataque por los sulfatos y también por ataque de otros iones que pueden ser perjudiciales como los cloruros, iones de carbonatos o bicarbonatos. Estos iones de manera individual pueden presentar un daño severo en los productos de hidratación, pero en conjunto, como es el caso del agua de mar, el daño es mucho menor. Por la formación de una sal compuesta por cloroaluminato de calcio (sal de Friedel). Los valores de resistencia a la compresión de los cementos híbridos expuestos en agua de mar se muestran en la Tabla 19 y gráficamente en la Figura 48. A diferencia de los sistemas expuestos en HCl, los valores de resistencia a la compresión de los cementos expuestos en agua de mar tienen una tendencia de incremento con el paso del tiempo de exposición.

Tomando de referencia el sistema P_w, este presenta una tendencia de incremento en casi todas las fechas de exposición y un ligero decremento a los 28 días, con valores de 64.05 MPa, 68.46 MPa y 67.11 MPa a las fechas de exposición inicial, a 3 y 28 días, respectivamente. En

los sistemas con adiciones de caliza, $PMLS_w$ y $P_{20}MLS_w$, se puede apreciar un incremento de la resistencia a la compresión hasta los 3 días de exposición, con valores de 47.35 MPa, 54.25 MPa y 30.60 MPa, 37.05 MPa, al inicio y a los 3 días, respectivamente. Pasando esta fecha, a partir de los 7 días se da un leve decremento con una resistencia de 50.20 MPa y 35.06 MPa, respectivamente, después vuelve a presentar una tendencia de incremento hasta llegar a los 28 días de expuesto, con valores de 53.31 MPa en $PMLS_w$ y de 35.94 MPa en $P_{20}MLS_w$. Estos pequeños decrementos se pueden deber a un proceso de desestabilización de los productos de hidratación, para una posible formación de otras fases procedentes de los iones disueltos en las sales, como es el caso de la sal de Friedel. Sin embargo, esto no se pudo demostrar por la falta de análisis de caracterización.

Tabla 19. Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.

Mezclas	F ^c (MPa)					
	0 días	1 días	3 días	7 días	14 días	28 días
P_w	64.05	68.46	68.46	70.02	71.32	67.11
PM_w	29.44	30.58	32.27	35.55	38.64	40.84
PMS_w	48.52	50.74	53.83	49.66	51.10	52.75
$PMLS_w$	47.35	51.15	54.25	50.20	52.25	53.31
$P_{20}MLS_w$	30.60	33.93	37.05	35.06	35.77	35.94

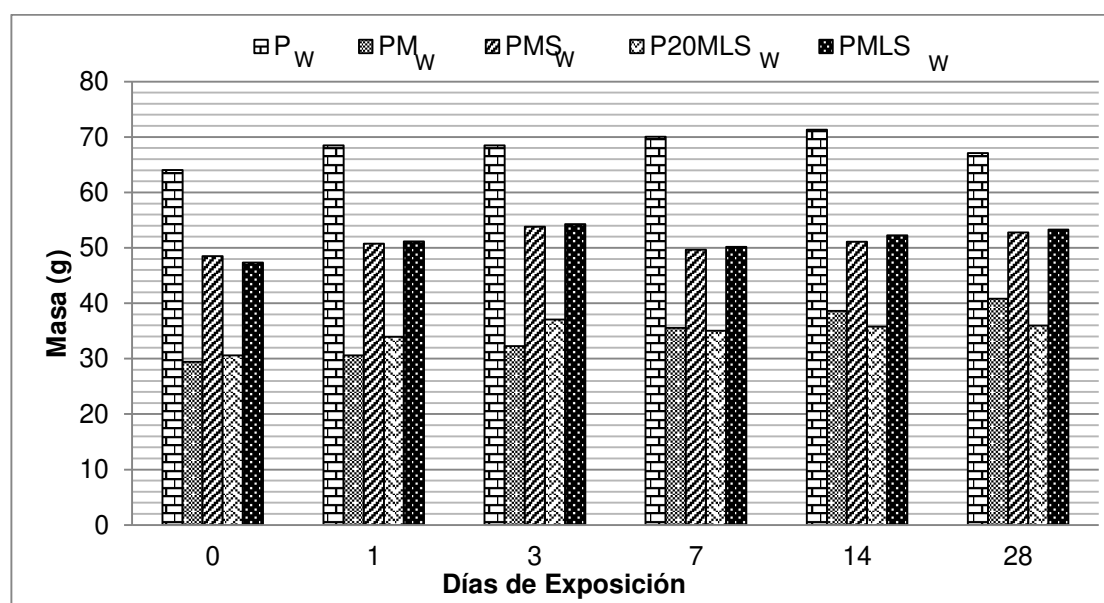
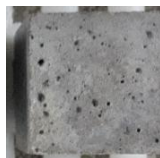





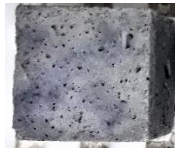





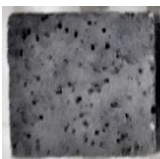




Figura 48. Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.

En los cementos híbridos sin adiciones de caliza, PM_w y PMS_w , la tendencia en el desarrollo de resistencia es de incremento con la exposición. En PM_w con valores de 29.44 MPa, 32.27 MPa y de 40.84 MPa al inicio, a los 3 y 28 días, respectivamente. En el caso de PMS_w , los valores de resistencia presentaron tendencia similar a los demás sistemas activados con Na_2SO_4 , una tendencia de incremento y un ligero decremento a los 7 días, con valores de 48.52 MPa, 53.83 MPa, 49.66 MPa y 52.75 MPa, al inicio, a los 3, 7 y 28 días de exposición. Esto evidencia que al activar con Na_2SO_4 , de alguna manera se acelera, aunque de manera muy leve, el deterioro de estos materiales cementantes al estar expuestos al agua de mar, por eso los sistemas que no contienen activador (P_w y PM_w), presentan un desarrollo de resistencia en incremento, es aquí donde no se observa un daño aparente con la exposición.

En lo que respecta a la apariencia física que se muestra en la Tabla 20, se pueden apreciar cambios superficiales de la tonalidad del color, irregularidades poco representativas en las orillas y esquinas de las probetas de algunos sistemas como es el caso de $P_{20}MLS_w$ y también se aprecia un cambio aparente en la porosidad, al parecer tiende a incrementar, con el tiempo de exposición, evidenciando un deterioro leve de carácter superficial sobre las probetas en estudio.

Tabla 20. Aspecto físico de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.

Tiempo de Exposición	Sistema P_w	Sistema PM_w	Sistema PMS_w	Sistema $PMLS_w$	Sistema $P_{20}MLS_w$
Apariencia Inicial					
3 días					
28 días					

Por esta cuestión los valores de resistencia a la compresión, discutidos anteriormente, no presentan una caída como tal, ya que las probetas no tienen una degradación superficial, como en el caso de los cementos expuestos en HCl. Donde la pérdida de resistencia está relacionada con la pérdida de masa y esto con la degradación aparente de la superficie, situación que se pudo visualizar en el aspecto físico de las probetas y en los cambios de masa que presentaron. Para el caso del agua de mar, al igual que los valores de resistencia, los datos de la cantidad de masa tienden a incrementar con el paso del tiempo, como se observa en la Tabla 21 y en la Figura 49.

Tabla 21. Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.

Mezclas	Masa (g)					
	0 días	1 días	3 días	7 días	14 días	28 días
P_w	59.57	60.80	60.80	61.60	61.87	62.70
PM_w	57.9	58.60	58.10	60.23	60.23	60.43
PMS_w	60.07	60.47	60.77	63.90	63.80	61.03
PMLS_w	59.70	59.58	59.72	61.25	61.10	60.59
P₂₀MLS_w	59.67	59.87	59.97	60.77	60.77	59.97

El incremento en los valores de masa se ve mejor reflejado en los sistemas sin el activador alcalino, es decir, en los sistemas de referencia P_w y PM_w. Con valores de 59.57 g., 60.80 g. y 62.70 g. al inicio, a los 3 días y a los 28 días de exposición, respectivamente. Incremento de aproximadamente 3g. durante los 28 días de expuestos. En el sistema PM_w, los valores de la masa tienen tendencia de un leve incremento, aunque se puede decir que no hay un cambio de masa hasta los 3 días, ya que presenta valores de 57.9 g., 58.60 g., 58.10 g. al inicio, a 1 día y a los 3 días de exposición, respectivamente. A partir de los 7 días se presenta un incremento de aproximadamente 2 g., con valores de 60 MPa hasta los 28 días. Por lo que la tendencia es mantenerse constante el valor de masa hasta los 3 días de expuesto y después incrementar ligeramente hasta llegar a los 28 días.

Los cementos híbridos adicionados con caliza, PMLS_w y P₂₀MLS_w, presentan un ligero incremento en la cantidad de masa hasta los 7 días de exposición, en los primeros 3 días no se observa un cambio aparente en la cantidad de masa. Para PMLS_w los valores de masa mostrados en la Figura 49, son 59 g. hasta los 3 días y a partir de los 7 días de 61 g., aproximadamente. De manera similar ocurre con P₂₀MLS_w, que presenta valores de 59 g. hasta los 3 días de exposición y de 60 g. hasta los 28 días, aproximadamente.

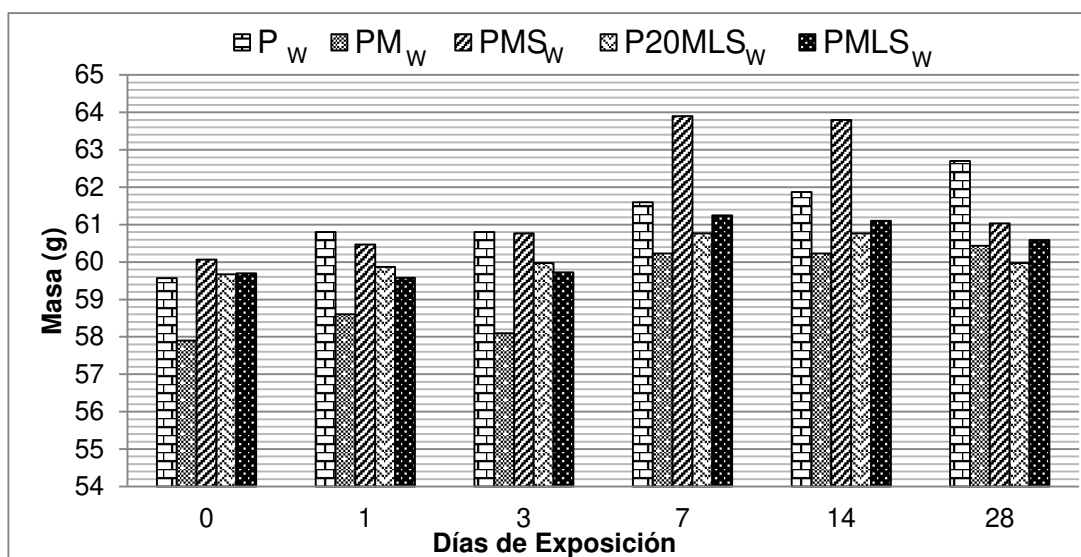


Figura 49. Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en agua de mar.

En el caso del cemento híbrido sin adición de caliza, PMS_w, su comportamiento es similar a los demás sistemas hasta los 3 días de exposición, presentando una cantidad de masa de 60g. Después de esta fecha se tiene un leve incremento de 3g. a partir de los 7 días con valores de 63g. y una pequeña reducción de 2g. a los 28 días, con un valor de 61g. Estos incrementos de masa se pueden relacionar con el desarrollo de resistencias mecánicas discutidos anteriormente, ya que presentan una tendencia de incremento similar. Los valores de resistencia a la compresión de los cementos híbridos expuestos en Na₂SO₄, se muestran en la Tabla 22 y en la gráfica de la Figura 50. Se observa una tendencia de incremento considerable en los valores de resistencia a la compresión desde las primeras edades de exposición. A diferencia de los valores presentados con el agua de mar, aquí se puede apreciar un efecto aparente que se tiene con este tipo de ataque químico.

Tabla 22. Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en Na₂SO₄.

Mezclas	F'c (MPa)					
	0 días	1 días	3 días	7 días	14 días	28 días
P _s	60.3	73.74	73.72	68.46	80.06	80.50
PM _s	28.17	36.72	38.34	39.46	38.16	42.23
PMS _s	46.96	44.28	48.03	50.84	50.50	51.67
PMLS _s	47.50	48.35	51.25	53.41	54.15	55.32
P20MLS _s	31.02	28.63	32.5	30.3	32.40	34.51

Al analizar los sistemas más completos, adicionados con caliza, PMLSs y P₂₀MLSs, se puede apreciar un incremento de 7 MPa en los valores de resistencia de PMLS, con 47.50 MPa y 55.32 MPa, al inicio y al final de la exposición, respectivamente. En el caso del sistema con 10% menos OPC, P₂₀MLSs, se presenta un incremento de 3 MPa, con valores de 31.02 MPa y 34.51 MPa, al inicio y al final del ataque.

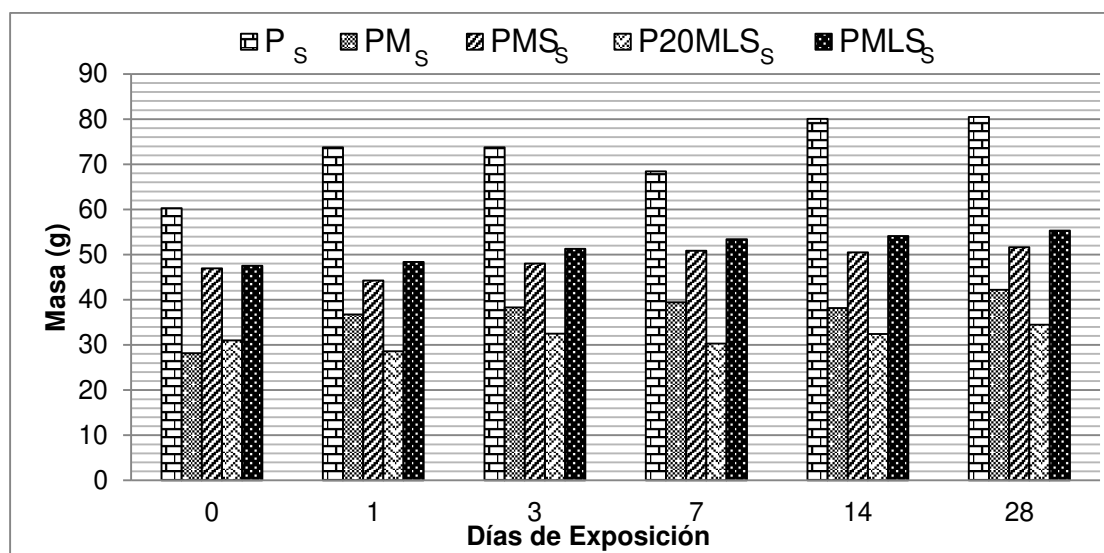


Figura 50. Resistencia a la compresión de los morteros híbridos expuestos en Na₂SO₄.

Al observar los sistemas sin adición de caliza, PMs y PMSs. Se tiene un incremento de resistencia de 14 MPa en PMs con valores de 28.17 MPa y 42.23 MPa, al inicio y al final del ataque. En PMSs, se tiene un incremento de 4 MPa durante todo el proceso de exposición, con valores de 46.96 MPa y 51.67 MPa, al inicio y fin del ataque. En lo que respecta al sistema de referencia Ps con 100 % de OPC, se presenta un incremento considerable de 20 MPa durante todo el proceso de exposición, con valores de 60.3 MPa y 80.50 MPa, al inicio y al final del ataque. En este caso, se pudo observar que con los sistemas activados con Na₂SO₄ (PMSs, PMLSs y P₂₀MLSs), se presenta un incremento menor en los valores de resistencia a la compresión, en comparación con los sistemas sin el activador (Ps y PMs). Por lo que, se puede determinar que al igual como ocurrió con el agua de mar, el activador está acelerando de alguna manera el ataque químico con este medio salino.

En lo que respecta a la apariencia física, la cual se muestra en la Tabla 23, se aprecian cambios en la tonalidad de color, además de algunas fisuras en las orillas y en las esquinas de las probetas. Evidenciando el deterioro por este tipo de ataque. Los cambios de masa vinculados con los valores de resistencia a la compresión se muestran en la Tabla 24 y en la

gráfica de la Figura 51. Se puede apreciar un ligero aumento en la cantidad de masa de cada mortero híbrido.

Tabla 23. Apariencia física de los morteros híbridos expuestos en Na_2SO_4 .

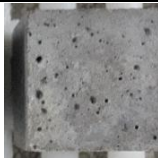




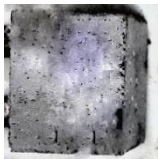

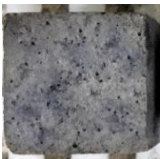







Tiempo de Exposición	Sistema P_s	Sistema PM_s	Sistema PMS_s	Sistema PMLS_s	Sistema $\text{P}_{20}\text{MLS}_s$
Apariencia Inicial					
3 días					
28 días					

Tabla 24. Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en Na_2SO_4 .

Mezclas	Masa (g.)					
	0 días	1 días	3 días	7 días	14 días	28 días
P_s	59.87	60.50	60.47	61.03	60.63	61.13
PM_s	58.17	58.43	59.90	60.30	59.70	60.17
PMS_s	60.83	61.10	59.90	60.03	60.20	60.70
PMLS_s	60.51	60.35	61.05	61.25	61.17	61.10
$\text{P}_{20}\text{MLS}_s$	59.73	59.67	59.33	59.70	59.80	60.03

Tanto los sistemas adicionados con caliza (PMLS_s y $\text{P}_{20}\text{MLS}_s$), como sin la adición (PM_s y PMS_s), así como el de referencia (P), muestran una tendencia similar, el incremento de masa es mínima, con solo 1 g. de aumento con el paso del tiempo de exposición. Por ejemplo, PMLS_s y $\text{P}_{20}\text{MLS}_s$, con valores que van desde los 60.51 g. a los 61.10 g., y de 59.73 g. a los 60.03 g., al inicio y final del ataque, respectivamente, solo hay 1 g. de diferencia. Al igual que

sucede con los demás sistemas, presentando 59.87 g. y 61.13 g., el sistema P, al inicio y final del ataque.

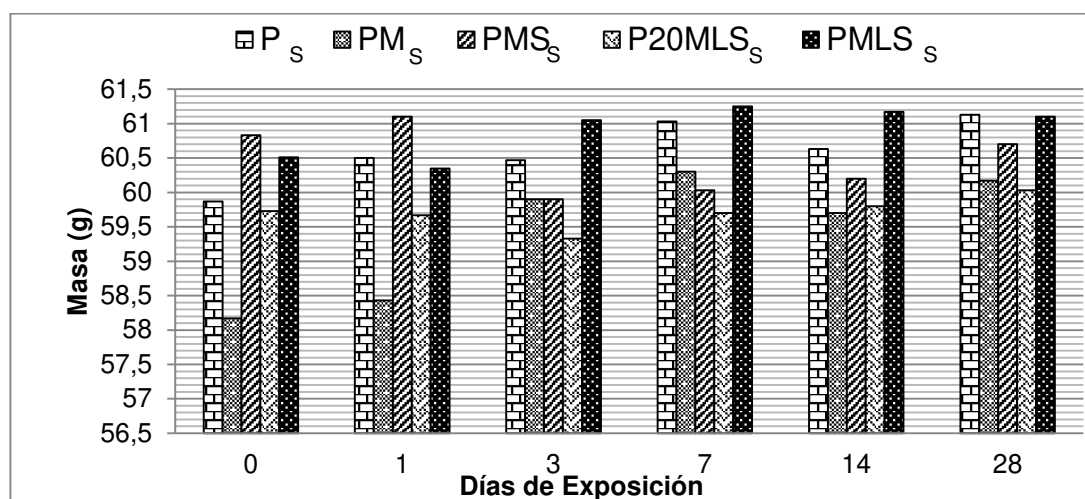


Figura 51. Cambios de masa de los morteros híbridos expuestos en Na₂SO₄.

En los sistemas sin adición de caliza (PMs y PMSs), ocurre lo mismo: cambios mínimos en la masa, con valores de 58.17g. y 60.17g. en PMs y con valores de 60.83g. y 60.70g. en PMSs, al inicio y final del ataque. Corroborando los valores de resistencia a la compresión discutidos anteriormente, que se obtuvieron después del ataque en cada una de las fechas de exposición.

3.3.3. Resistencia a la Compresión de los Concretos Híbridos

La resistencia a la compresión de los concretos híbridos se muestra en la Tabla 25 y en la gráfica de la Figura 52, se puede observar una tendencia de incremento con el paso del tiempo, alcanzado valores por encima de los 25 MPa a los 90 días de curado. Si se observa el sistema PMLs se puede observar valores de resistencias bajos a los 3 días de hidratación, con 5.5 MPa y conforme avanza el tiempo de curado, a los 28 días estos valores incrementan a 13.30 MPa hasta alcanzar 25 MPa a los 90 días de curado. Al comparar este sistema con P₂₀MLs que contiene 10% menos de OPC, se tienen valores de resistencia levemente inferiores con 5.2 MPa y 23.5 MPa a los 3 y 90 días de curado, respectivamente.

El sistema híbrido sin adición de caliza, PMs, presenta valores similares al sistema PMLs, de 6.2 MPa hasta 24.6 MPa, a los 3 y 90 días de curado. Si se compara PMs con el sistema de referencia sin adición de activador, PM. Se tiene que PM, presenta valores de resistencia mucho más inferiores, con 4.1 MPa y 13.70 MPa a los 3 y 90 días de curado,

respectivamente. Lo mismo pasa si se compara con los demás sistemas híbridos (PMLs y P₂₀MLs), evidenciando la importancia de la utilización del activador alcalino en estos materiales cementantes.

Tabla 25. Resistencia a la compresión de los concretos híbridos.

Mezclas	F'c (MPa)		
	3 días	28 días	90 días
P	30.4	40.0	44.2
P₃₀	9.12	12	13.26
PM	4.1	12.0	13.7
PMs	6.2	20.5	24.6
PMLs	5.5	13.3	25
P20MLs	5.2	15	23.5

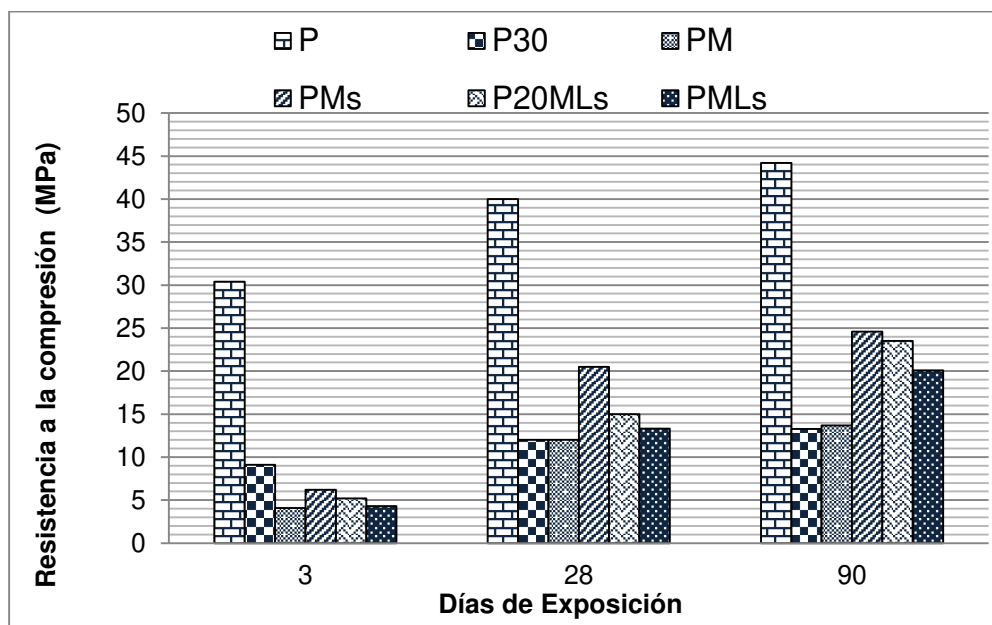


Figura 52. Resistencia a la compresión de los concretos híbridos. Simbología: P (100% OPC), P₃₀ (30% de la F'c de P), PM (30% OPC+ 70% FA), PMs (30% OPC+ 65% FA + 5% NS), PMLs (30% OPC + 55% FA + 10% LS + 5% NS).

La elevada resistencia correspondiente al sistema P, en todas las edades de curado, de 30.40 MPa, 40 MPa y 44 MPa, a los 3, 28 y 90 días de curado, representan la utilización del 100% del OPC. Sin embargo, si se toma como ejemplo, el sistema P₃₀, que representa el 30% de la resistencia alcanzada por P, con valores de resistencia de 9 MPa, 12 MPa y 13 MPa, a los

3, 28 y 90 días de curado, respectivamente. Se puede observar, que los sistemas híbridos presentan un mejor desempeño en el desarrollo de resistencia a la compresión, siendo P_{30} , correspondiente a la fracción reactiva de estos materiales híbridos. Ya que los valores de resistencia de los concretos híbridos se encuentran por encima de los valores que presenta P_{30} , si se toma como ejemplo PMLs, se tiene 13 MPa y 25 MPa, a los 28 y 90 días de curado, representando un incremento de 12 MPa a los 90 días de curado.

En lo que respecta a los resultados de pruebas por ultrasonido mostradas en la Tabla 26, que se realizaron a los 28 días de curado de las probetas cilíndricas, se pudo determinar la calidad de los concretos híbridos, los cuales se encuentran dentro de la normativa ASTM C597-2 y corroborados por las pruebas de permeabilidad mostradas también en la Tabla 26. Entonces, los concretos híbridos, al igual que los sistemas de pastas discutidas en las secciones anteriores, brindan resultados prometedores, como materiales cementantes.

Tabla 26. Resultados de ultrasonido y permeabilidad de los concretos híbridos a los 28 días de curado.

Mezclas	Ultrasonido ("μ")	Permeabilidad (g/ml)
P	42.5	2.3
PM	54.4	2.24
PMs	45.4	2.23
PMLs	49.7	2.22
P20MLs	51.0	3.21

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en cada una de las etapas planteadas en el proceso de experimentación y los objetivos planteados, se llegó a las siguientes conclusiones, separándolas por etapas del proceso experimental.

4.1. Etapa 1. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Disolución

De acuerdo con diferentes dosificaciones donde se utilizaron activadores de baja y alta alcalinidad, para estos cementos híbridos, los que mejor funcionaron o los más eficientes en cuanto desempeño mecánico y de trabajabilidad fueron los de baja alcalinidad. Específicamente, al activar con Na_2SO_4 . Con la adición tanto de LS como de FA. Con la adición de OPC en los sistemas híbridos mejora considerablemente el desarrollo de resistencia a la compresión. Con la reducción del 10% disminuye considerablemente la resistencia a la compresión. Los sistemas cementantes híbridos activados con alta alcalinidad, es decir, con NaOH , obtuvieron el peor desempeño en el desarrollo de resistencia, en los sistemas ternarios compuestos de OPC, FA, LS. En los sistemas donde no se adiciona OPC, se ve favorecido el desarrollo de resistencia a la compresión, específicamente en los sistemas compuestos de FA y LS. De manera general, con una baja alcalinidad los cementos híbridos mostraron mejores tendencias de desarrollo mecánico, es decir, al utilizar un módulo bajo de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.1$, se obtuvieron los mejores resultados.

4.2. Etapa 2. Fabricación de Cementos Híbridos con Activadores en Sólido.

En este apartado las conclusiones se desglosan con base al conjunto de técnicas de caracterización empleadas para elucidar las principales características presentes en los materiales como cementantes, utilizando el mejor activar observado en la etapa 1 y con baja alcalinidad, en este caso Na_2SO_4 . Con base en esto, se desglosaron las siguientes conclusiones.

En estos materiales cementantes se pudo alcanzar una resistencia a la compresión superior a los 35 MPa a los 28 días de curado y de 50 MPa a los 90 días con adiciones bajas de OPC. Al utilizar adiciones del 10% de Ls, se pueden alcanzar resistencias superiores a 42 MPa a los 28 días de curado. Con la adición de Ls la cinética de hidratación en edades tempranas se acelera y con la adición de FA la cinética al final de la hidratación se reduce, además el calor

liberado también se reduce cuando se adiciona Ls en combinación con el activador, también, los tiempos de fraguado iniciales se acortan en los cementos híbridos por el efecto de la adición de Ls y los tiempos finales, no se ven modificados. La incorporación de caliza al cemento híbrido PMLs modifica la porosidad y la distribución de poros en el material, lo que indica una mejor homogeneidad del material. De acuerdo a DRX las principales fases cristalinas obtenidas en los sistemas híbridos y los de referencia, fueron etringita y portlandita, corroboradas por espectroscopía de infrarrojo. Con base en BSEM/EDS de los cementos híbridos (PMs y PMLs), se identificaron como principales geles de la hidratación, uno de tipo C-A-S-H cuando se tiene adición de Ls y sin la adición, se observó la existencia de una mezcla de geles del tipo C-A-S-H y (C,N)-A-S-H. En los cementos híbridos con este tipo de ceniza volante, no se ven cambios aparentes con la adición de ceniza molida por 30" o al tamizarla por la malla de 20 μm . por lo que, se pudo utilizar la más eficiente, es decir, la molida por 30". Obteniendo los mismos resultados benéficos como materiales cementantes híbridos.

4.3. Etapa 3. Fabricación de Sistemas de Morteros y Concretos Híbridos, Resistencia ante el Ataque de Agentes Químicos

En esta parte se llegó a las siguientes conclusiones con base en la fabricación de los sistemas de referencia P y PM y tres dosificaciones de morteros y concretos híbridos PMs, PMLs y P₂₀MLs. Evaluando las propiedades mecánicas y de durabilidad ante el ataque químico con dos soluciones salinas, agua de mar y 4.4% de Na₂SO₄, y una solución ácida de HCl al 0.1 N. Como sistemas de morteros se pueden obtener resistencias a la compresión por encima de los 40 MPa en el sistema PMLs a los 28 días de curado, los cementos híbridos PMs, PMLs y P₂₀MLs presentan el mejor desempeño de resistencia a la compresión en comparación con los cementos de referencia P y PM. Con el ataque químico con HCl al 0.1 N, se tiene que todos los sistemas se ven perjudicados considerablemente, en relación a la resistencia a la compresión se reduce desde el primer día de exposición hasta los 28 días. Representando una pérdida de resistencia del alrededor del 55%-70%. Los sistemas híbridos que mejor resistencia presentan al ataque por HCl, son los sistemas híbridos con pérdidas de resistencia a la compresión de 17% - 26 %, en comparación con las referencias P y PM que presentaron pérdidas de alrededor de 30% y 20%, respectivamente. Es decir, con la adición de Ls, FA y la activación con NS, se ve mejorada la resistencia ante el ataque químico por HCl.

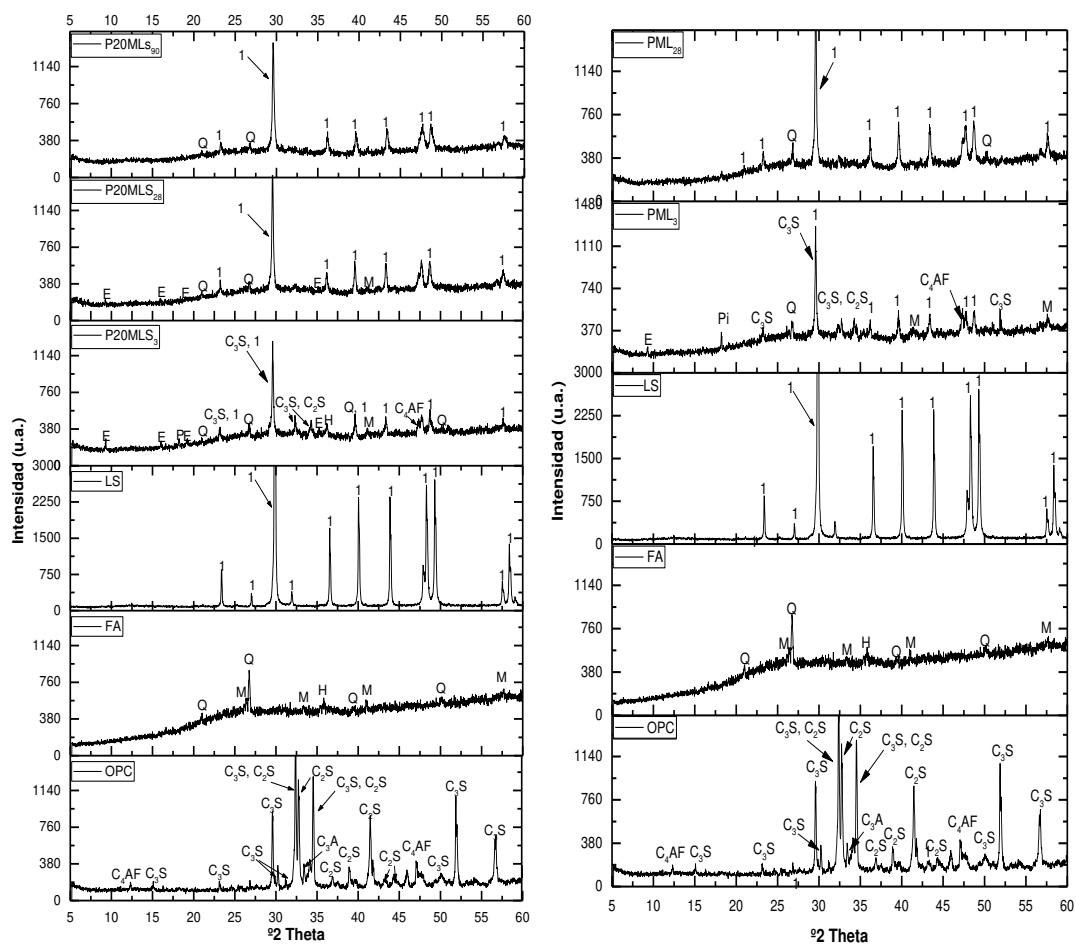
Por medio del ataque químico con agua de mar, no se observó un deterioro considerable en los sistemas cementantes, con base en la resistencia a la compresión, esta se ve beneficiada

con el tiempo de exposición, con un incremento de 17% en P₂₀MLs y 12 % en PMLs. En el sistema P se obtuvo el menor porcentaje de incremento con un incremento del 4%. En los sistemas híbridos se observó mayor cambio de resistencia, por lo que, se ven más afectados con el ataque que los cementos de referencia. Con el ataque por Na₂SO₄, se observó mayor tendencia de deterioro que en los sistemas a base con agua de mar. Los sistemas que presentaron mejor resistencia al ataque con esta disolución fueron los cementos híbridos, PMs, PMLs y P₂₀MLs con los menores incrementos de resistencia de 10%, 16% y 11%, respectivamente. Los que obtuvieron mayores incrementos de resistencias fueron los sistemas de referencia P y PM, con valores de 33% y 49%. Mientras mayor cambio en los valores de resistencia haya, mayor es el ataque, por las fases que se están formando.

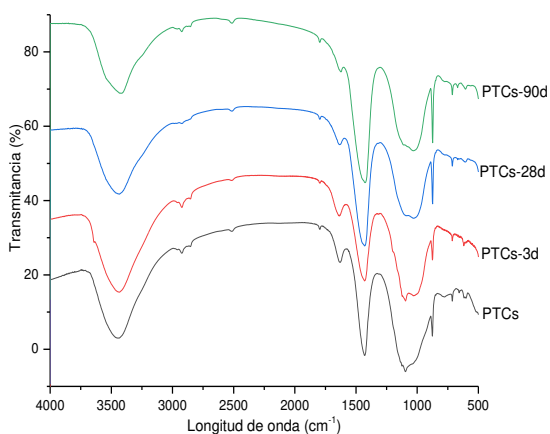
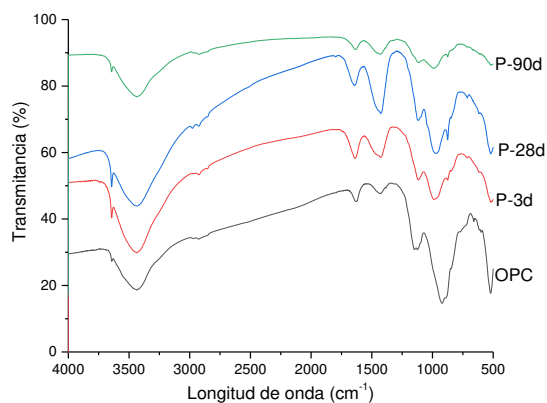
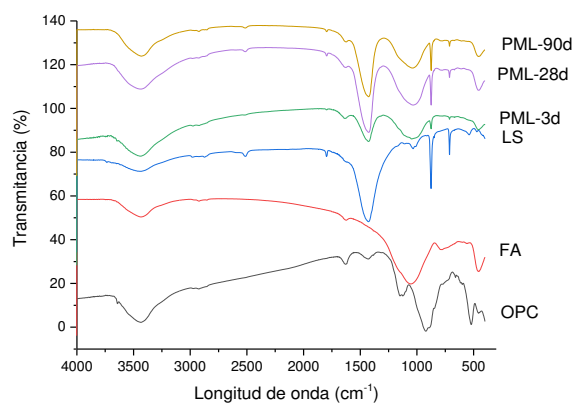
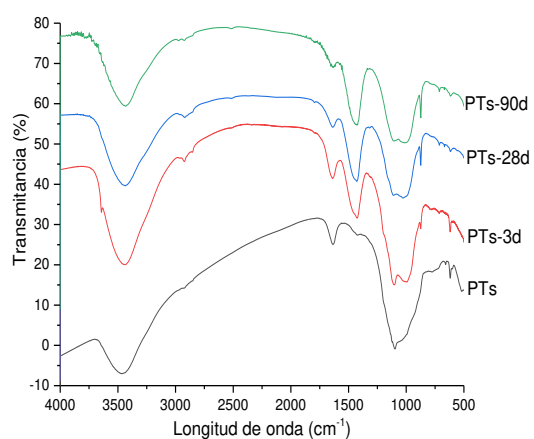
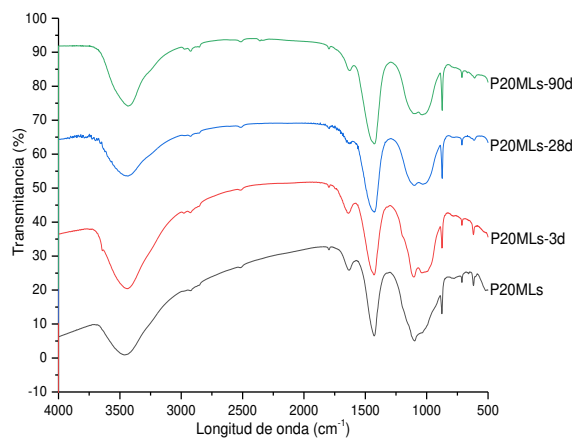
Con base en los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión de los concretos híbridos se tiene que los que mejor desempeño presentan son PMLs alcanzando valores de 25 MPa a los 90 días de hidratación, con la reducción del 10% del OPC se ve afectada la resistencia a la compresión alcanzando 23.5 MPa a los 90 de hidratación el sistema P₂₀MLs. Con la comparación del 30% de la resistencia alcanzada en P, se pudo determinar que los sistemas híbridos presentan mejor desempeño mecánico con lo que sería la fracción reactiva de las dosificaciones, es decir, el OPC. Evidenciando la importancia de utilizar este tipo de sustituciones, con la adición de LS, FA y NS en las dosificaciones, obteniendo buenas propiedades cementantes.

5. ANEXOS

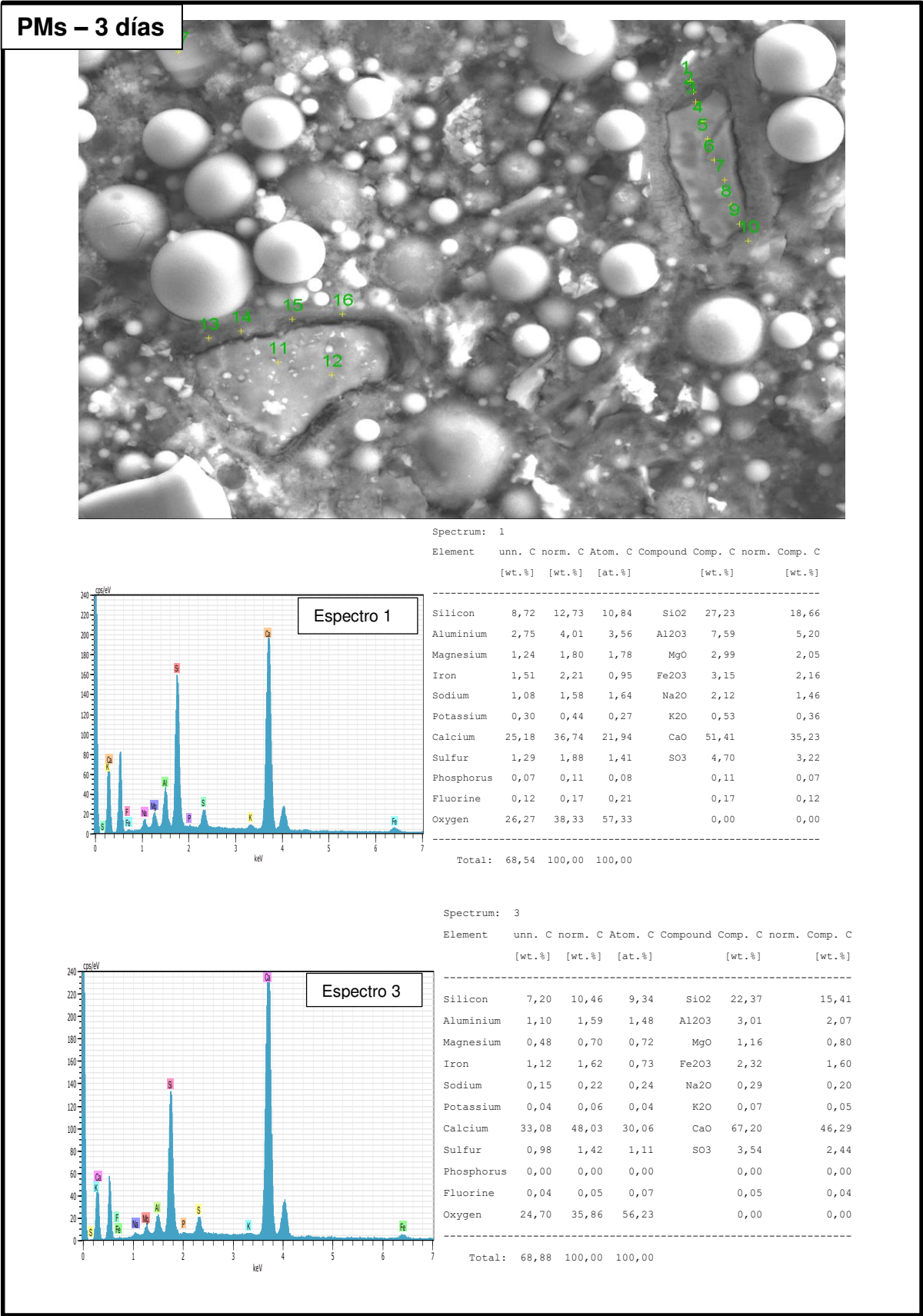
5.1. Composición Mineralógica por Difracción de Rayos X de los Sistemas Cementantes Hidratados.

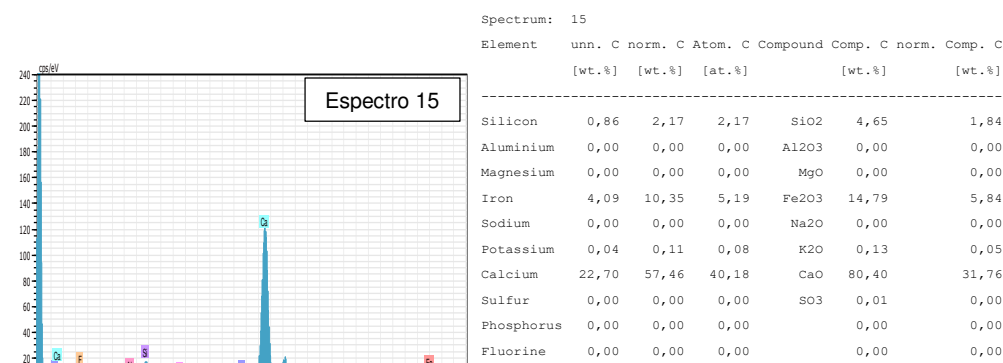
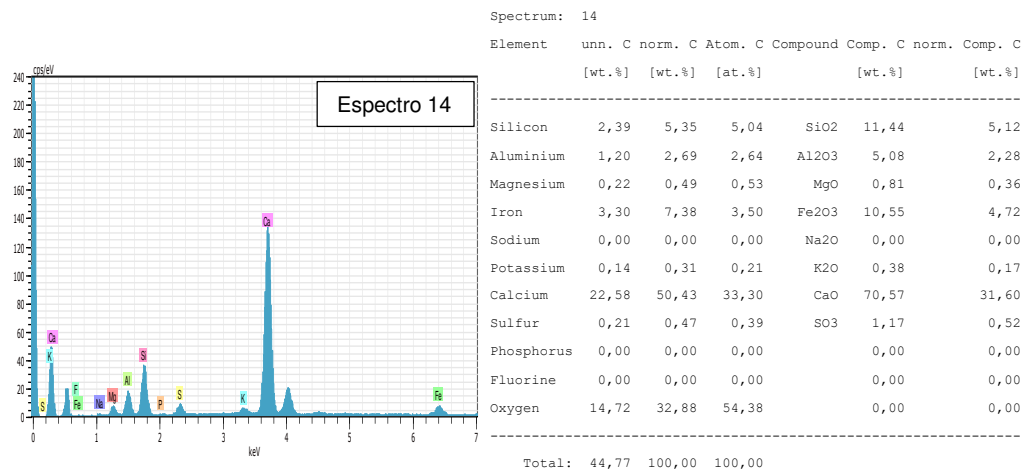
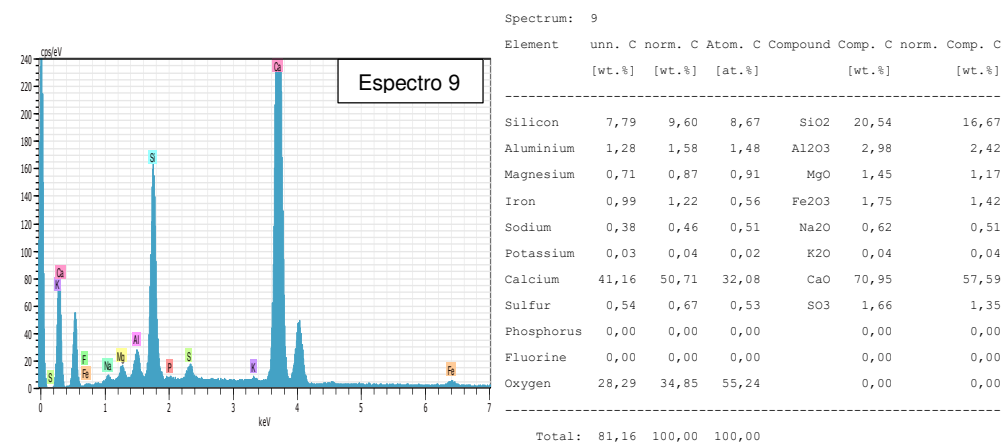
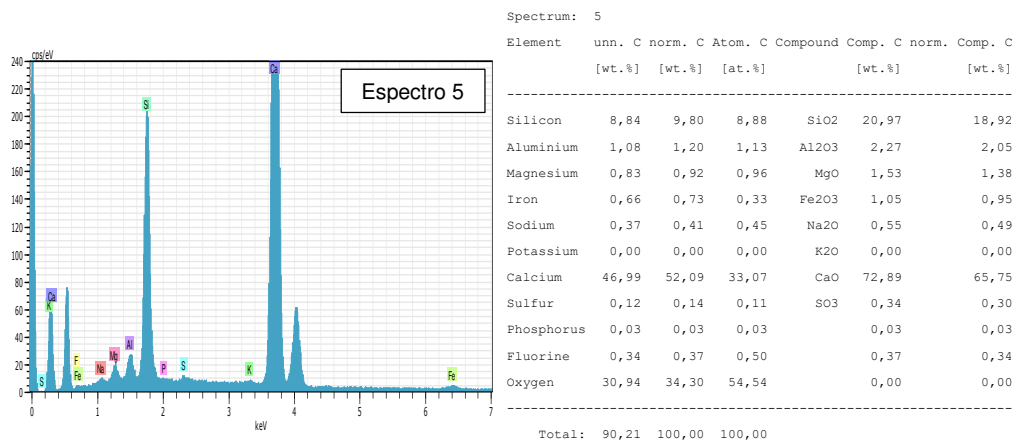


5.2. Composición Mineralógica por Espectroscopia de Infrarrojo de los Sistemas Cementantes Hidratados.

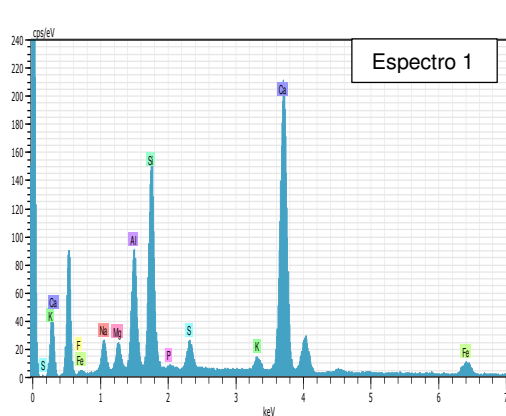
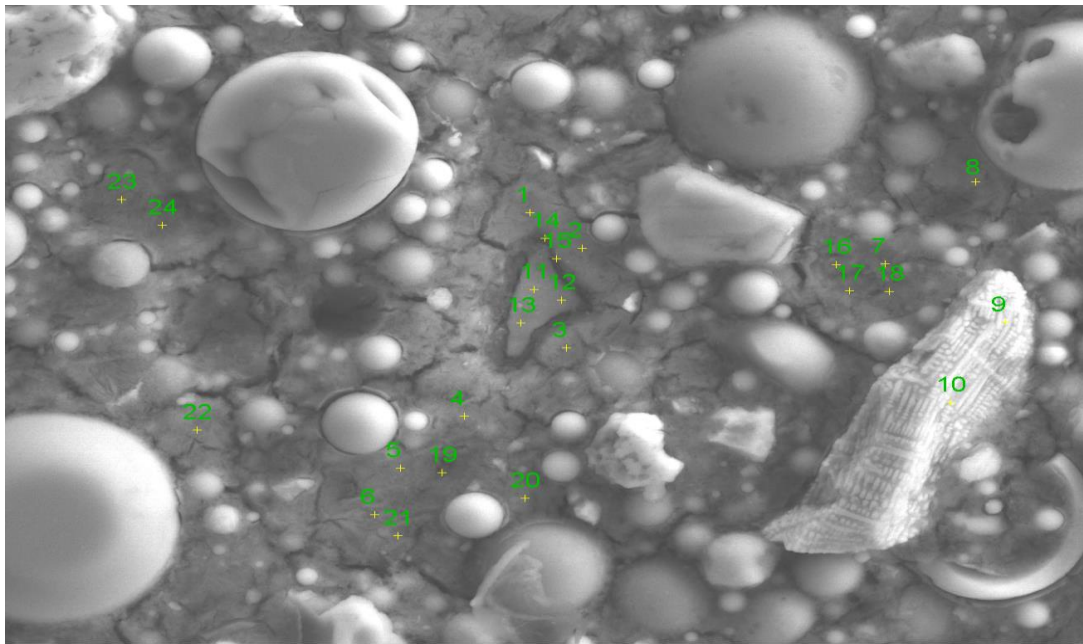


5.3. Composición Microestructural por BSEM/EDX de los Cementos Híbridos Analizados a los 3 y 28 días de Hidratación.





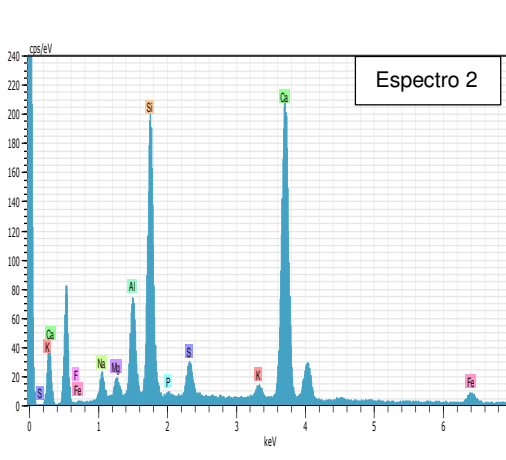
PMS-28 días



Spectrum: 1

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
Silicon	7,17	10,78	9,11	SiO2	23,06	15,33
Aluminium	5,04	7,58	6,67	Al2O3	14,32	9,52
Magnesium	1,15	1,73	1,69	MgO	2,88	1,91
Iron	2,64	3,97	1,69	Fe2O3	5,67	3,77
Sodium	2,07	3,11	3,21	Na2O	4,20	2,79
Potassium	0,58	0,87	0,53	K2O	1,05	0,70
Calcium	21,22	31,92	18,91	CaO	44,66	29,69
Sulfur	1,07	1,61	1,19	SO3	4,01	2,67
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,10	0,15	0,19		0,15	0,10
Oxygen	25,45	38,28	56,80		0,00	0,00

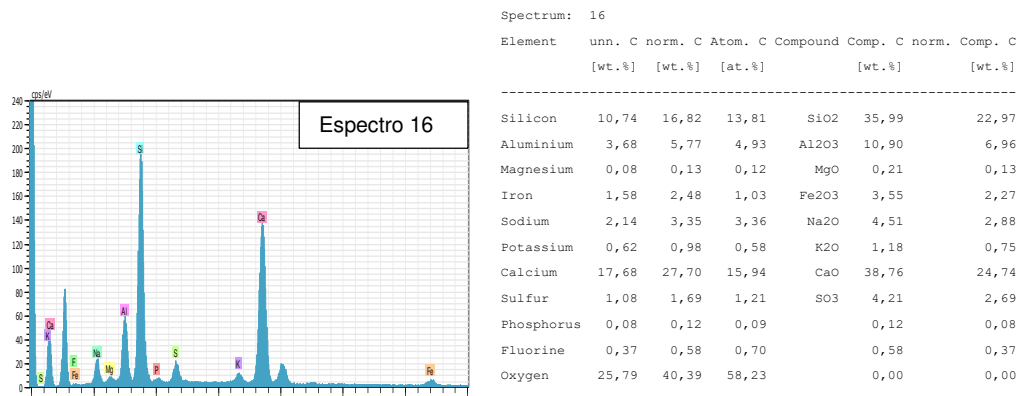
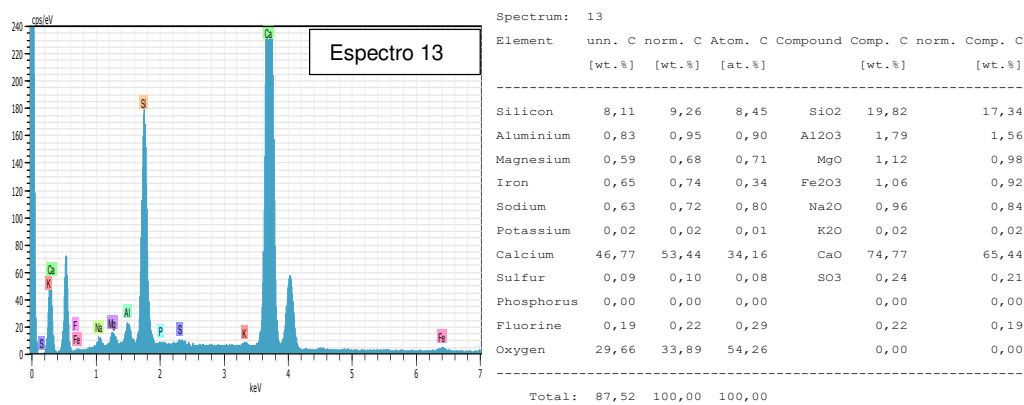
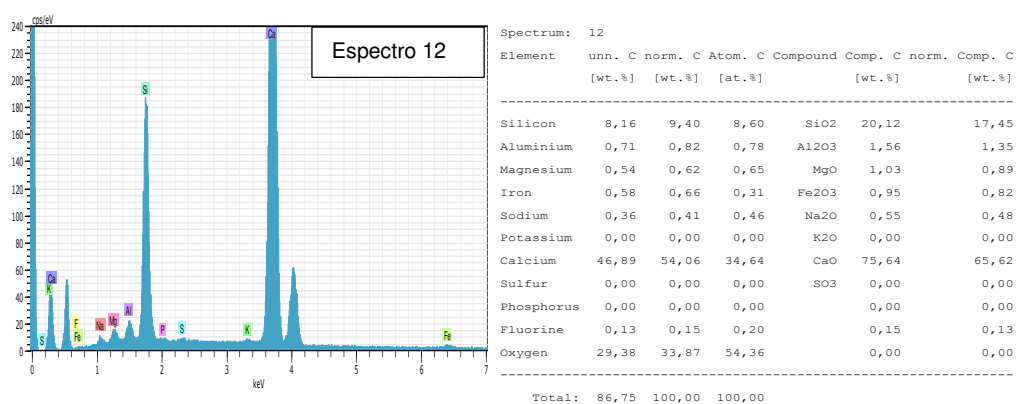
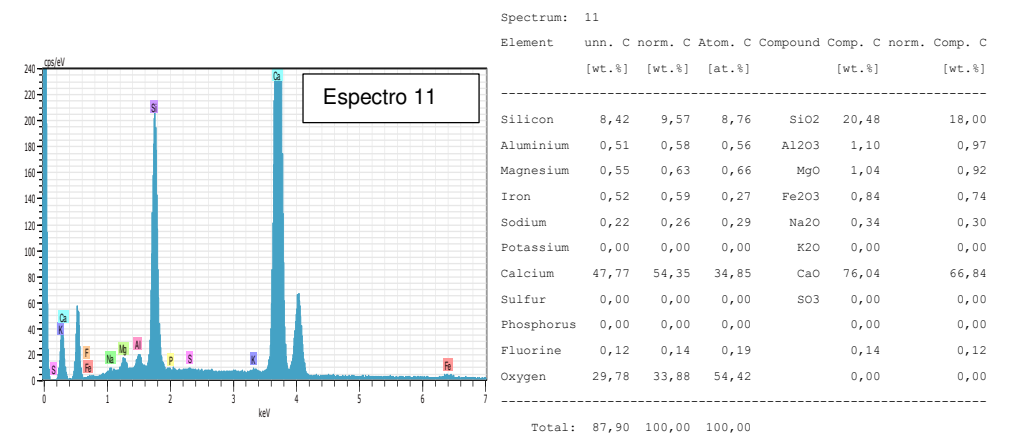
Total: 66,48 100,00 100,00

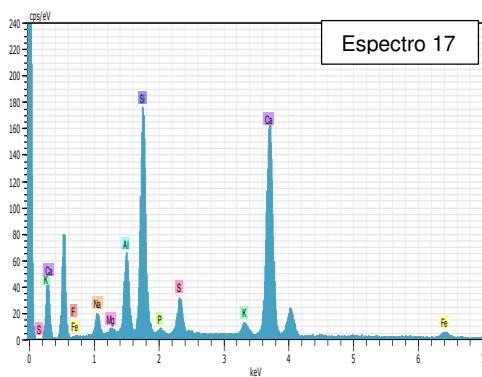


Spectrum: 2

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
Silicon	9,20	13,47	11,30	SiO2	28,81	19,69
Aluminium	3,99	5,84	5,10	Al2O3	11,03	7,54
Magnesium	0,78	1,14	1,11	MgO	1,89	1,29
Iron	1,89	2,76	1,16	Fe2O3	3,94	2,70
Sodium	1,56	2,28	2,34	Na2O	3,08	2,10
Potassium	0,59	0,86	0,52	K2O	1,04	0,71
Calcium	22,01	32,21	18,95	CaO	45,07	30,80
Sulfur	1,38	2,02	1,49	SO3	5,05	3,45
Phosphorus	0,03	0,04	0,03		0,04	0,03
Fluorine	0,03	0,05	0,06		0,05	0,03
Oxygen	26,87	39,33	57,94		0,00	0,00

Total: 68,34 100,00 100,00

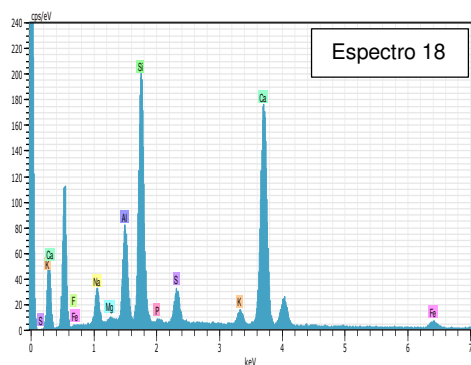




Spectrum: 17

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
<hr/>						
Silicon	9,53	14,42	11,97	SiO2	30,85	20,40
Aluminium	3,96	5,98	5,17	Al2O3	11,31	7,48
Magnesium	0,09	0,14	0,13	MgO	0,23	0,15
Iron	1,38	2,08	0,87	Fe2O3	2,98	1,97
Sodium	1,76	2,66	2,70	Na2O	3,58	2,37
Potassium	0,68	1,03	0,62	K2O	1,25	0,82
Calcium	20,16	30,49	17,73	CaO	42,66	28,21
Sulfur	1,73	2,62	1,91	SO3	6,55	4,33
Phosphorus	0,07	0,10	0,08		0,10	0,07
Fluorine	0,33	0,50	0,61		0,50	0,33
Oxygen	26,43	39,97	58,23		0,00	0,00

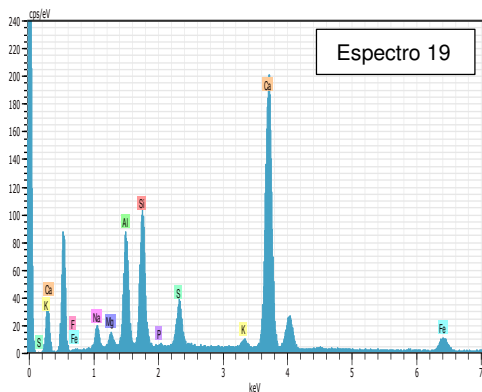
Total: 66,12 100,00 100,00



Spectrum: 18

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
<hr/>						
Silicon	10,68	14,43	11,87	SiO2	30,88	22,85
Aluminium	4,93	6,67	5,71	Al2O3	12,60	9,32
Magnesium	0,24	0,33	0,31	MgO	0,54	0,40
Iron	1,62	2,18	0,90	Fe2O3	3,12	2,31
Sodium	3,00	4,06	4,08	Na2O	5,47	4,05
Potassium	0,84	1,14	0,67	K2O	1,37	1,01
Calcium	20,82	28,13	16,21	CaO	39,36	29,13
Sulfur	1,74	2,36	1,70	SO3	5,88	4,35
Phosphorus	0,08	0,11	0,08		0,11	0,08
Fluorine	0,49	0,67	0,81		0,67	0,49
Oxygen	29,55	39,93	57,65		0,00	0,00

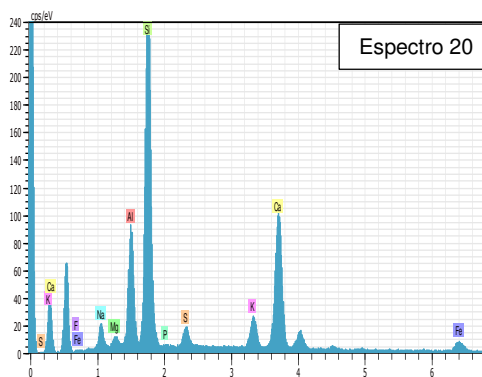
Total: 74,00 100,00 100,00



Spectrum: 19

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
<hr/>						
Silicon	5,74	7,99	6,84	SiO2	17,10	12,28
Aluminium	5,86	8,16	7,27	Al2O3	15,41	11,07
Magnesium	0,60	0,84	0,83	MgO	1,39	1,00
Iron	3,47	4,83	2,08	Fe2O3	6,91	4,96
Sodium	1,76	2,46	2,57	Na2O	3,31	2,38
Potassium	0,37	0,51	0,32	K2O	0,62	0,44
Calcium	24,35	33,91	20,34	CaO	47,44	34,07
Sulfur	2,11	2,93	2,20	SO3	7,33	5,26
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,35	0,49	0,62		0,49	0,35
Oxygen	27,20	37,88	56,93		0,00	0,00

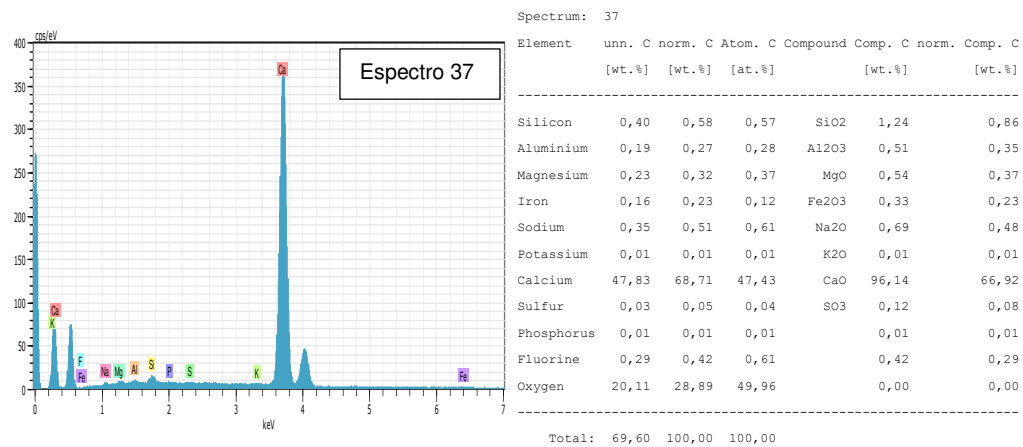
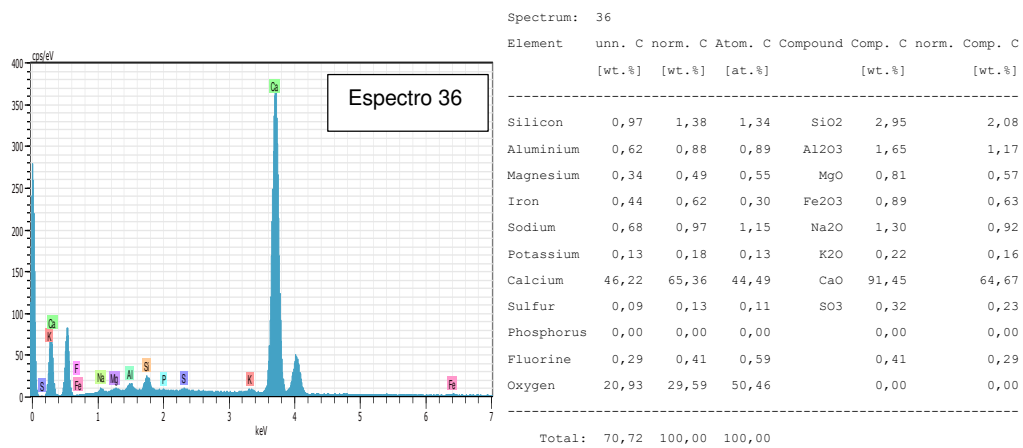
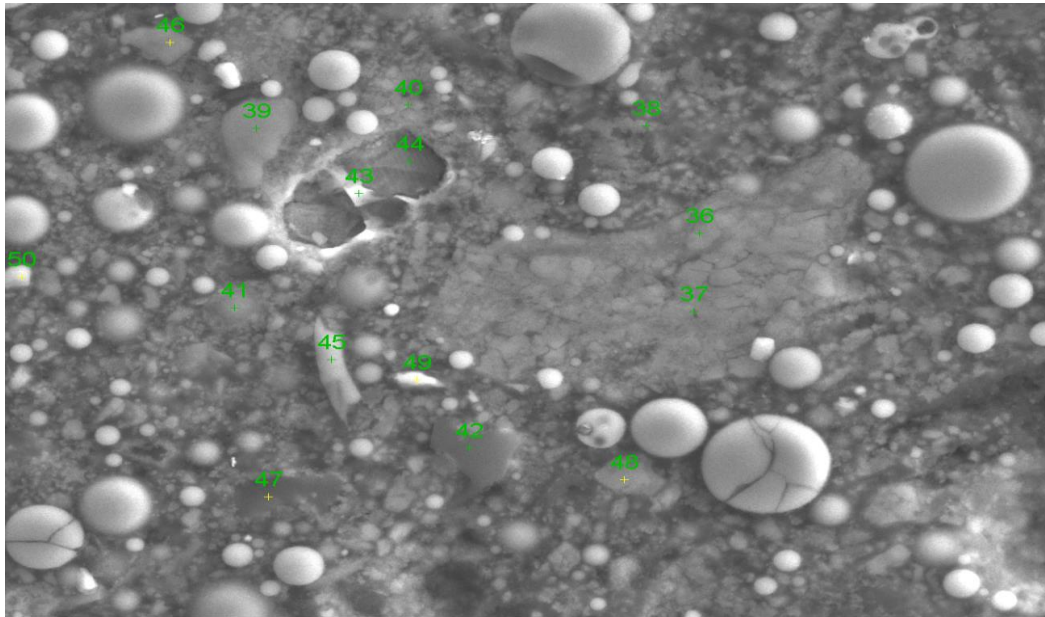
Total: 71,80 100,00 100,00

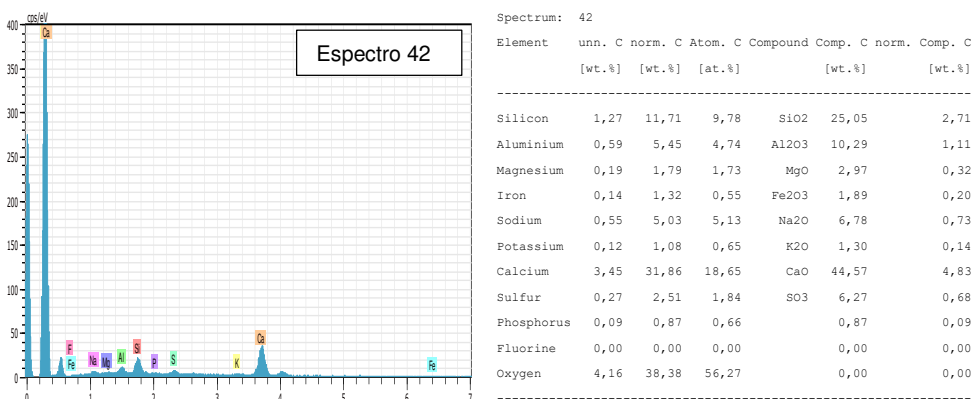
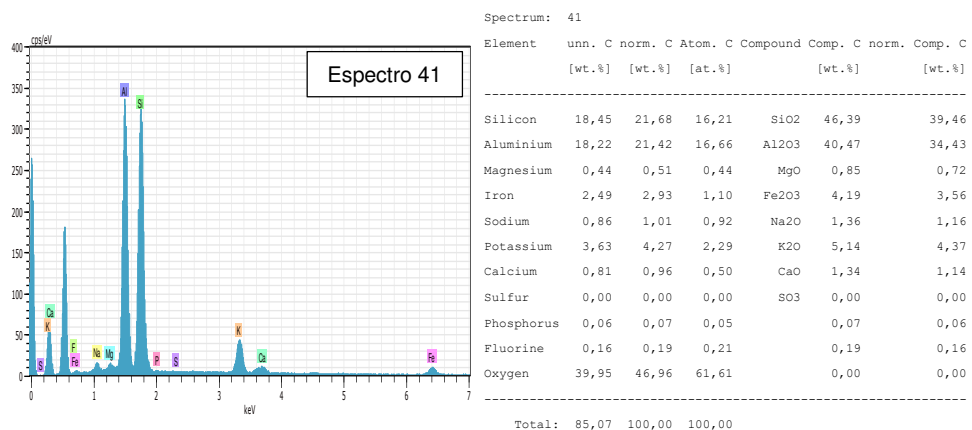
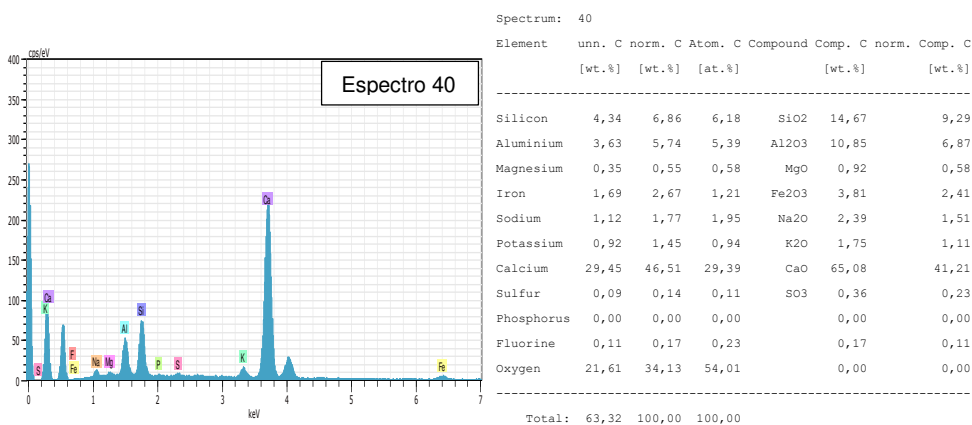
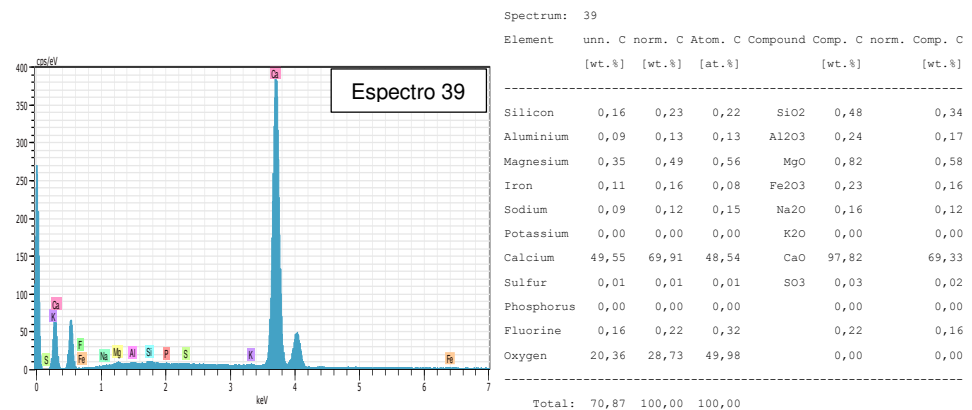


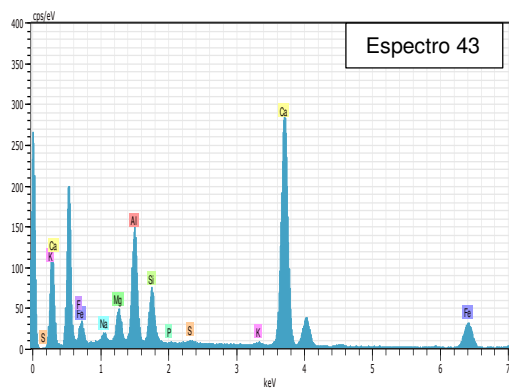
Spectrum: 20

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
<hr/>						
Silicon	14,32	20,90	16,65	SiO2	44,71	30,63
Aluminium	5,37	7,84	6,50	Al2O3	14,81	10,14
Magnesium	0,36	0,52	0,48	MgO	0,86	0,59
Iron	2,24	3,28	1,31	Fe2O3	4,68	3,21
Sodium	1,61	2,35	2,29	Na2O	3,17	2,17
Potassium	2,00	2,92	1,67	K2O	3,51	2,41
Calcium	12,14	17,72	9,89	CaO	24,80	16,99
Sulfur	0,95	1,38	0,97	SO3	3,45	2,37
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	29,52	43,09	60,25		0,00	0,00

PMLs – 3 días



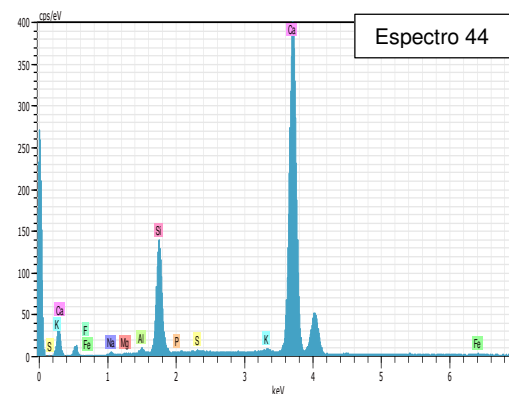




Spectrum: 43

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]
Silicon	3,87	4,05	3,58	SiO2	8,66	8,28
Aluminium	10,16	10,63	9,79	Al2O3	20,09	19,21
Magnesium	3,67	3,84	3,92	MgO	6,37	6,09
Iron	10,05	10,51	4,68	Fe2O3	15,03	14,37
Sodium	2,00	2,09	2,26	Na2O	2,82	2,69
Potassium	0,10	0,10	0,07	K2O	0,12	0,12
Calcium	31,67	33,13	20,54	CaO	46,36	44,32
Sulfur	0,20	0,21	0,16	SO3	0,52	0,50
Phosphorus	0,04	0,04	0,03		0,04	0,04
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	33,84	35,40	54,97		0,00	0,00

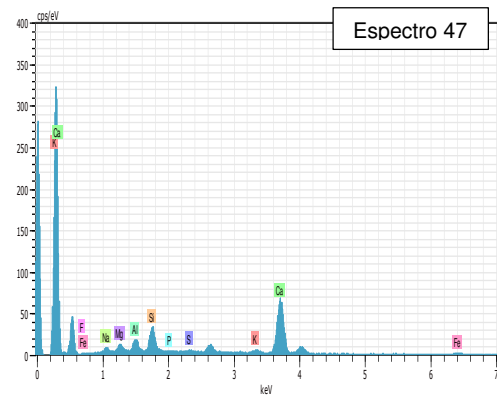
Total: 95,60 100,00 100,00



Spectrum: 44

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]
Silicon	6,91	8,48	7,90	SiO2	18,14	14,78
Aluminium	0,00	0,00	0,00	Al2O3	0,00	0,00
Magnesium	0,00	0,00	0,00	MgO	0,00	0,00
Iron	0,35	0,42	0,20	Fe2O3	0,61	0,49
Sodium	0,00	0,00	0,00	Na2O	0,00	0,00
Potassium	0,12	0,14	0,10	K2O	0,17	0,14
Calcium	47,21	57,94	37,83	CaO	81,07	66,05
Sulfur	0,00	0,00	0,00	SO3	0,00	0,00
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	26,89	33,01	53,98		0,00	0,00

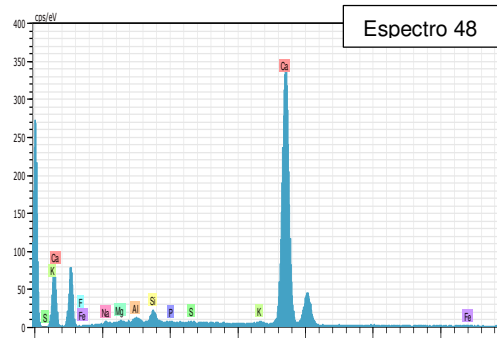
Total: 81,48 100,00 100,00



Spectrum: 47

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]
Silicon	2,93	8,11	7,03	SiO2	17,35	6,27
Aluminium	1,96	5,41	4,89	Al2O3	10,23	3,70
Magnesium	1,44	3,98	3,98	MgO	6,59	2,38
Iron	1,11	3,07	1,34	Fe2O3	4,38	1,58
Sodium	1,31	3,63	3,84	Na2O	4,89	1,77
Potassium	0,48	1,32	0,82	K2O	1,59	0,57
Calcium	13,58	37,58	22,83	CaO	52,58	19,00
Sulfur	0,28	0,77	0,59	SO3	1,93	0,70
Phosphorus	0,16	0,45	0,36		0,45	0,16
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	12,89	35,68	54,32		0,00	0,00

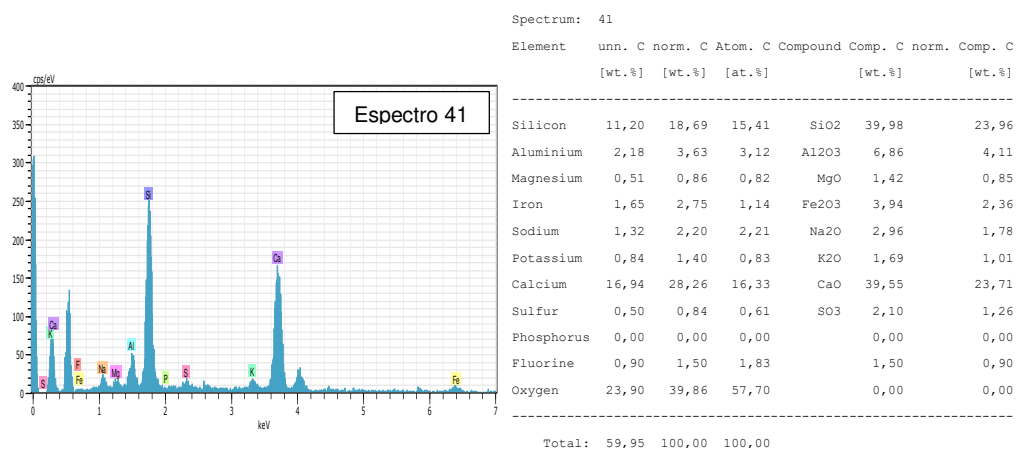
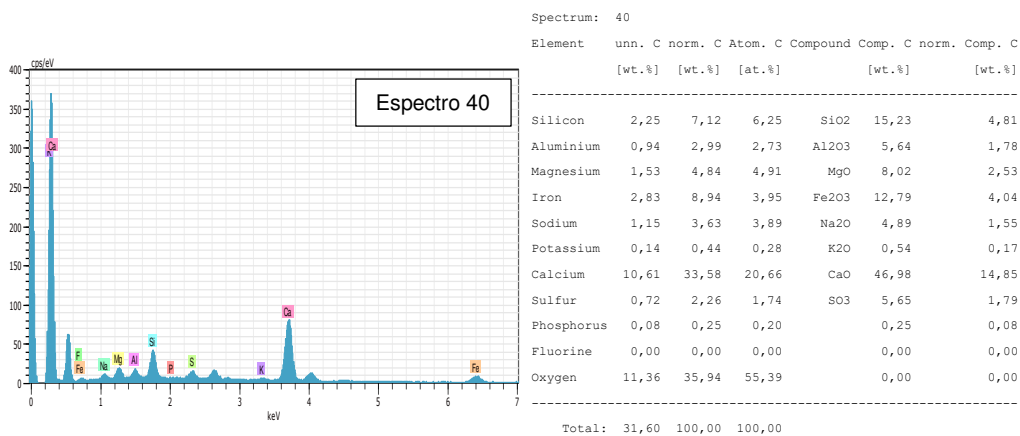
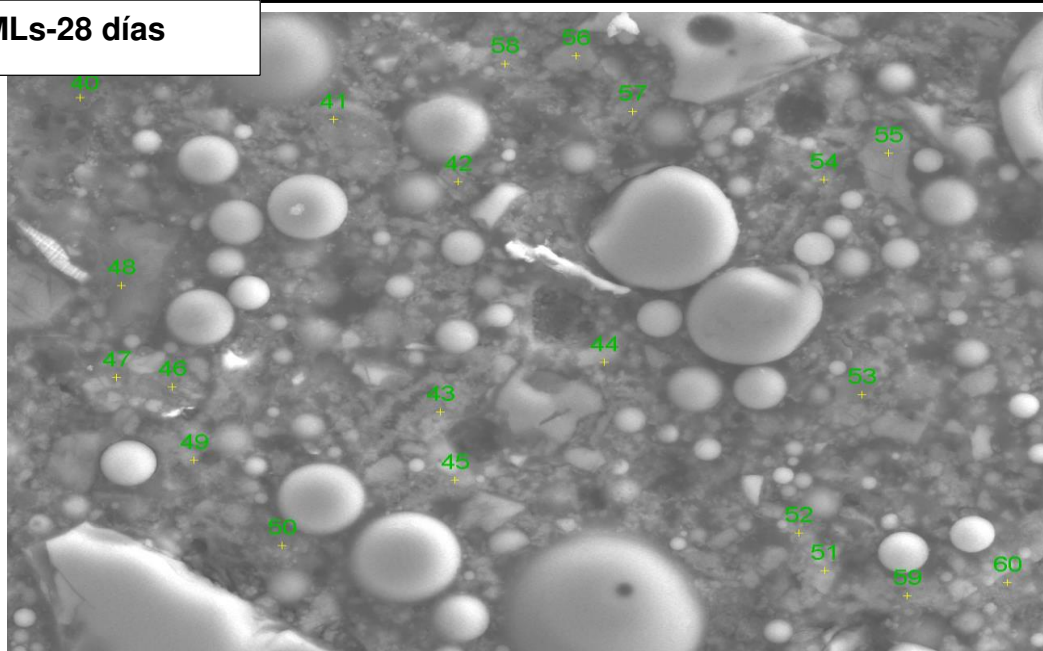
Total: 36,13 100,00 100,00

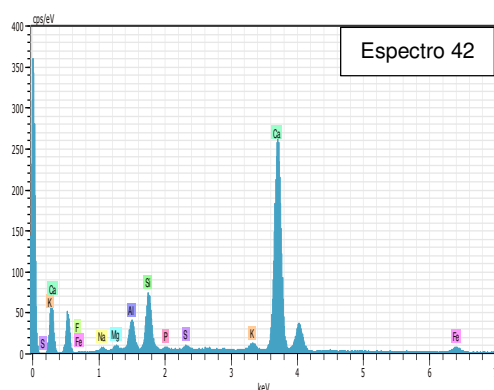


Spectrum: 48

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	Comp. C [wt.%]	norm. Comp. C [wt.%]
Silicon	0,92	1,30	1,27	SiO2	2,79	1,96
Aluminium	0,51	0,72	0,73	Al2O3	1,36	0,96
Magnesium	0,27	0,39	0,44	MgO	0,65	0,45
Iron	0,24	0,34	0,17	Fe2O3	0,48	0,34
Sodium	0,43	0,61	0,73	Na2O	0,82	0,58
Potassium	0,10	0,14	0,10	K2O	0,17	0,12
Calcium	46,96	66,85	45,77	CaO	93,53	65,70
Sulfur	0,00	0,00	0,00	SO3	0,00	0,00
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,13	0,19	0,27		0,19	0,13
Oxygen	20,69	29,46	50,52		0,00	0,00

PMLs-28 días

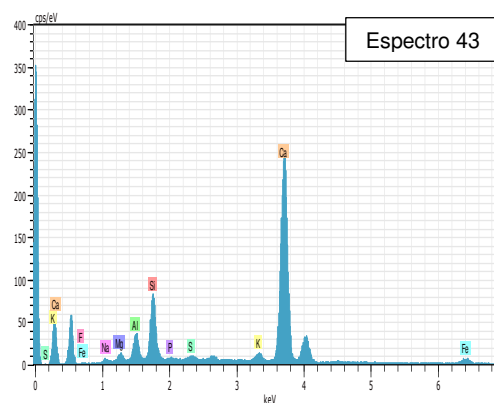




Spectrum: 42

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
Silicon	3,18	6,11	5,68	SiO2	13,08	6,79
Aluminium	2,01	3,87	3,74	Al2O3	7,31	3,80
Magnesium	0,07	0,14	0,15	MgO	0,24	0,12
Iron	1,66	3,19	1,49	Fe2O3	4,56	2,37
Sodium	0,07	0,14	0,16	Na2O	0,19	0,10
Potassium	0,36	0,69	0,46	K2O	0,83	0,43
Calcium	27,39	52,73	34,32	CaO	73,78	38,32
Sulfur	0,00	0,00	0,00	SO3	0,00	0,00
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	17,20	33,12	53,99		0,00	0,00

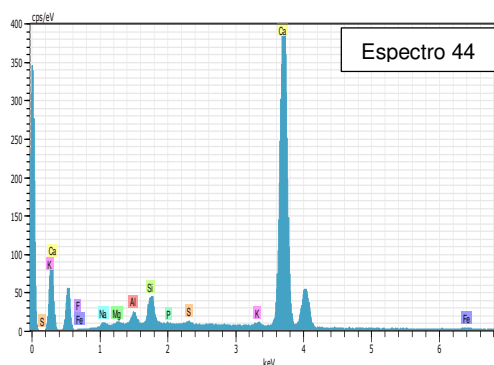
Total: 51,94 100,00 100,00



Spectrum: 43

Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
Silicon	3,73	6,99	6,43	SiO2	14,95	7,97
Aluminium	1,79	3,36	3,22	Al2O3	6,35	3,39
Magnesium	0,42	0,79	0,84	MgO	1,30	0,69
Iron	1,78	3,35	1,55	Fe2O3	4,78	2,55
Sodium	0,11	0,20	0,22	Na2O	0,27	0,14
Potassium	0,54	1,02	0,67	K2O	1,23	0,66
Calcium	26,87	50,38	32,49	CaO	70,50	37,60
Sulfur	0,13	0,25	0,20	SO3	0,61	0,33
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	17,95	33,67	54,38		0,00	0,00

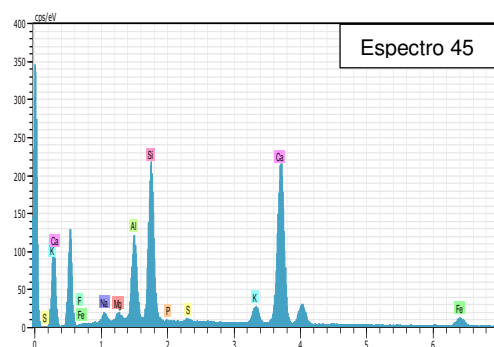
Total: 53,33 100,00 100,00



Spectrum: 44

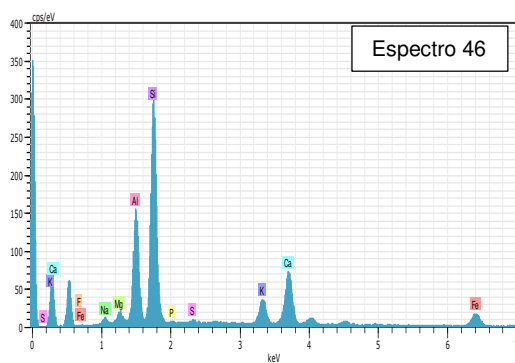
Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
Silicon	1,70	2,57	2,47	SiO2	5,49	3,64
Aluminium	0,84	1,27	1,27	Al2O3	2,40	1,59
Magnesium	0,22	0,33	0,37	MgO	0,55	0,36
Iron	0,39	0,59	0,29	Fe2O3	0,84	0,56
Sodium	0,45	0,68	0,80	Na2O	0,92	0,61
Potassium	0,15	0,22	0,15	K2O	0,26	0,18
Calcium	42,27	63,66	42,95	CaO	89,07	59,15
Sulfur	0,12	0,17	0,15	SO3	0,43	0,29
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,03	0,04	0,06		0,04	0,03
Oxygen	20,24	30,48	51,50		0,00	0,00

Total: 66,41 100,00 100,00



Spectrum: 45

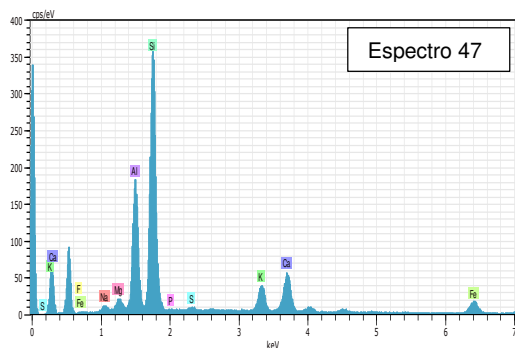
Element	unn. C	norm. C	Atom. C	Compound	Comp. C	norm. Comp. C
	[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]	[wt. %]
Silicon	8,79	13,57	11,41	SiO2	29,02	18,81
Aluminium	5,66	8,73	7,65	Al2O3	16,50	10,70
Magnesium	0,62	0,96	0,93	MgO	1,59	1,03
Iron	2,58	3,98	1,68	Fe2O3	5,69	3,68
Sodium	1,10	1,70	1,74	Na2O	2,29	1,48
Potassium	1,37	2,11	1,28	K2O	2,55	1,65
Calcium	19,17	29,58	17,44	CaO	41,39	26,82
Sulfur	0,12	0,18	0,14	SO3	0,46	0,30
Phosphorus	0,03	0,05	0,04		0,05	0,03
Fluorine	0,30	0,46	0,57		0,46	0,30
Oxygen	25,06	38,68	57,12		0,00	0,00



Spectrum: 46

Element	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Compound	Comp. C norm. [wt.%]	Comp. C [wt.%]
Silicon	12,34	21,28	16,86	SiO2	45,52	26,40
Aluminium	6,98	12,03	9,92	Al2O3	22,74	13,19
Magnesium	0,54	0,93	0,85	MgO	1,55	0,90
Iron	3,92	6,76	2,69	Fe2O3	9,66	5,60
Sodium	0,29	0,50	0,48	Na2O	0,67	0,39
Potassium	2,16	3,73	2,12	K2O	4,50	2,61
Calcium	6,28	10,83	6,02	CaO	15,16	8,79
Sulfur	0,05	0,08	0,06	SO3	0,21	0,12
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	25,43	43,85	60,99		0,00	0,00

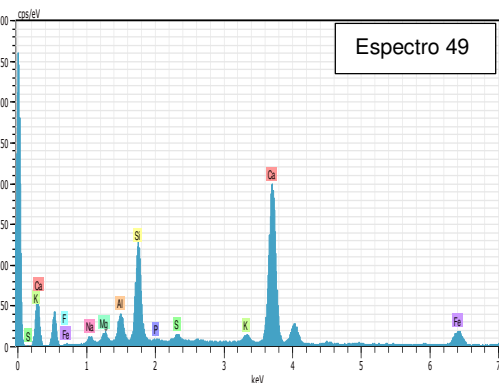
Total: 58,00 100,00 100,00



Spectrum: 47

Element	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Compound	Comp. C norm. [wt.%]	Comp. C [wt.%]
Silicon	14,83	23,07	17,92	SiO2	49,35	31,73
Aluminium	8,23	12,80	10,35	Al2O3	24,19	15,55
Magnesium	0,69	1,08	0,97	MgO	1,79	1,15
Iron	3,78	5,88	2,30	Fe2O3	8,41	5,41
Sodium	0,34	0,52	0,50	Na2O	0,71	0,45
Potassium	2,48	3,85	2,15	K2O	4,64	2,98
Calcium	4,72	7,35	4,00	CaO	10,28	6,61
Sulfur	0,12	0,19	0,13	SO3	0,47	0,30
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,10	0,16	0,18		0,16	0,10
Oxygen	28,99	45,09	61,50		0,00	0,00

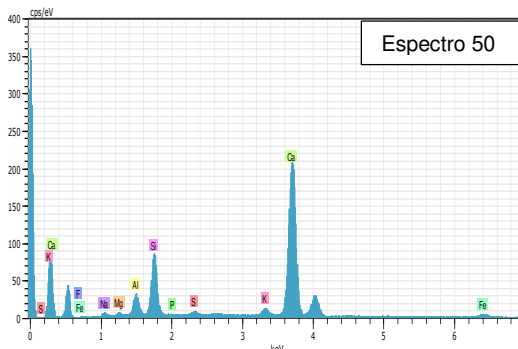
Total: 64,29 100,00 100,00



Spectrum: 49

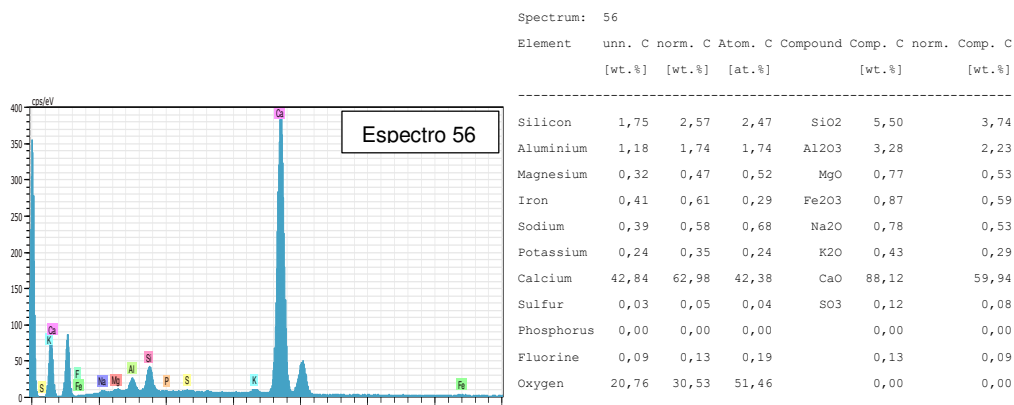
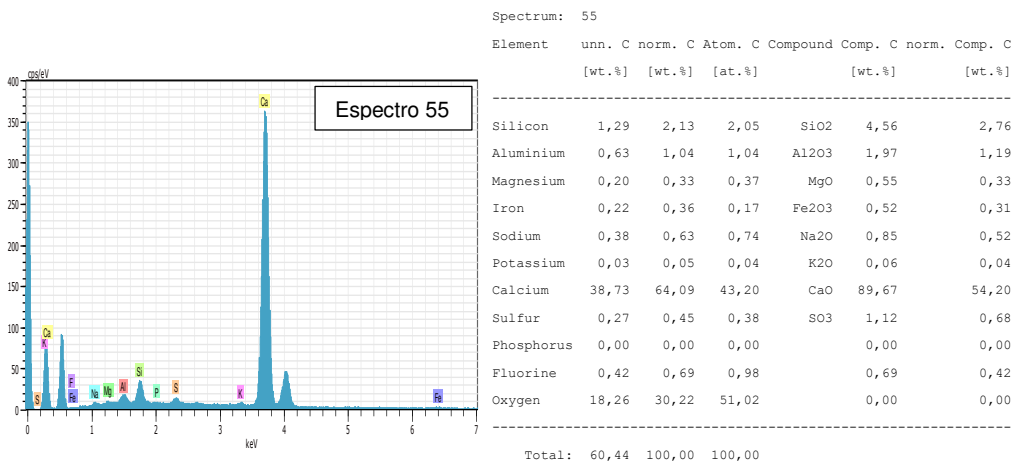
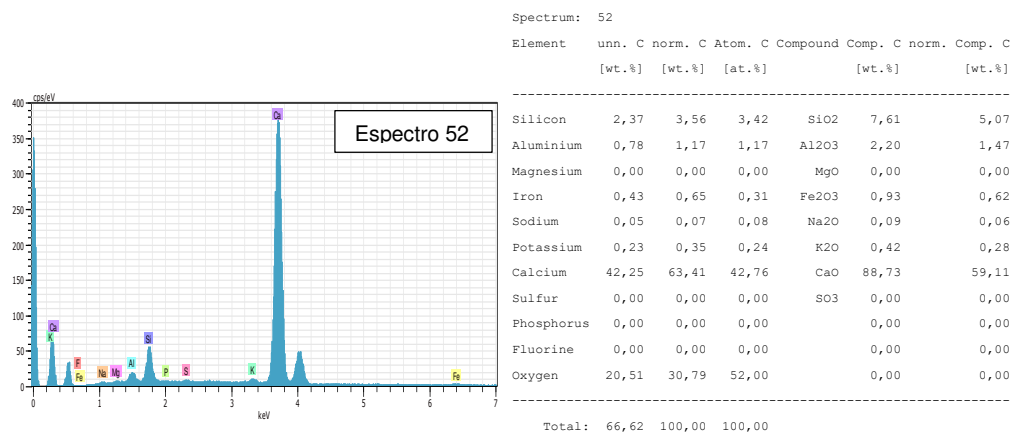
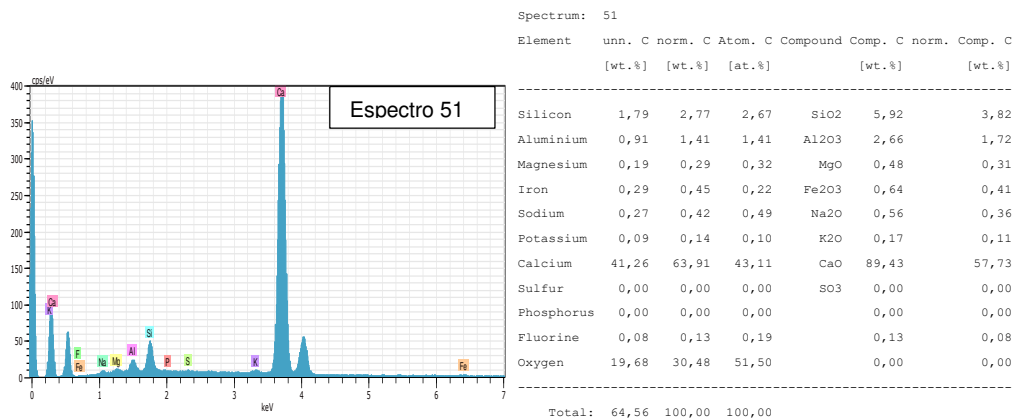
Element	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Compound	Comp. C norm. [wt.%]	Comp. C [wt.%]
Silicon	5,70	10,32	9,23	SiO2	22,07	12,19
Aluminium	1,94	3,52	3,28	Al2O3	6,65	3,67
Magnesium	0,67	1,22	1,26	MgO	2,02	1,11
Iron	5,12	9,26	4,17	Fe2O3	13,24	7,31
Sodium	0,67	1,22	1,33	Na2O	1,64	0,91
Potassium	0,56	1,01	0,65	K2O	1,21	0,67
Calcium	20,34	36,83	23,09	CaO	51,53	28,46
Sulfur	0,36	0,66	0,51	SO3	1,64	0,91
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	19,87	35,98	56,49		0,00	0,00

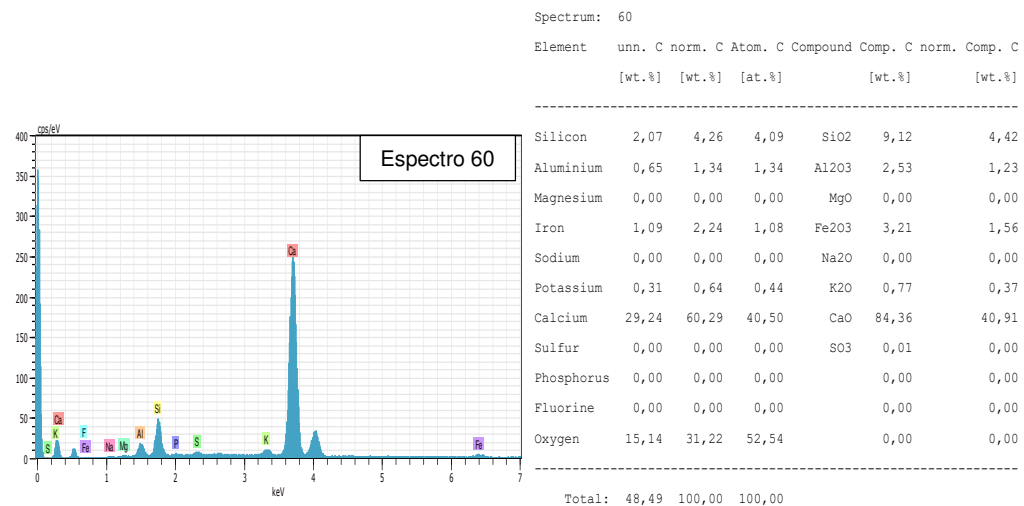
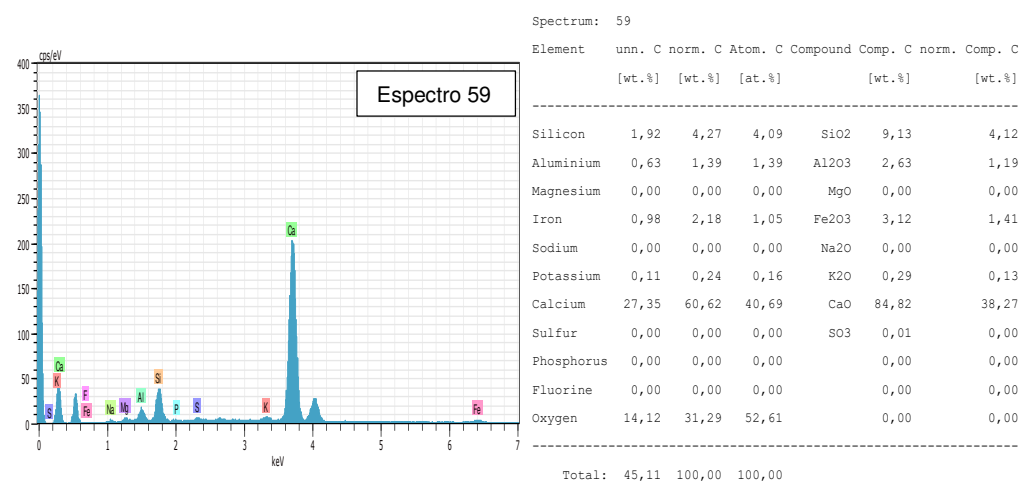
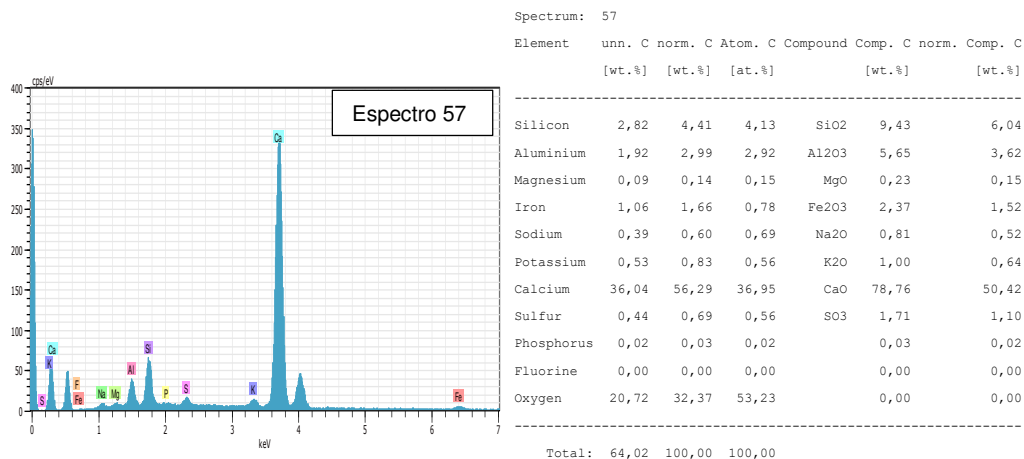
Total: 55,22 100,00 100,00



Spectrum: 50

Element	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]	C Compound	Comp. C norm. [wt.%]	Comp. C [wt.%]
Silicon	4,29	8,37	7,65	SiO2	17,90	9,17
Aluminium	1,66	3,24	3,08	Al2O3	6,12	3,13
Magnesium	0,00	0,00	0,00	MgO	0,00	0,00
Iron	1,31	2,56	1,18	Fe2O3	3,66	1,88
Sodium	0,20	0,39	0,44	Na2O	0,53	0,27
Potassium	0,58	1,13	0,74	K2O	1,36	0,70
Calcium	25,64	50,04	32,05	CaO	70,01	35,88
Sulfur	0,09	0,17	0,13	SO3	0,42	0,22
Phosphorus	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Fluorine	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
Oxygen	17,48	34,11	54,73		0,00	0,00





REFERENCIAS

- 1.- Aitcin, P. (2016). Portland Cement, Science and Technology of Concrete Admixtures, pp. 27-51.
- 2.- Home (2019). Retrieved 20 Jun 2019, from https://www.academia.edu/27758839/EL_CEMENTO.
- 3.- Menéndez, G., Bonavetti, V.L., Irassar, E.F. (2006). Ternary blended cement concrete. Part I: early age properties and mechanical strength, *Materiales de Construcción*, 56, pp. 55-67.
- 4.- Vázquez, B., Corrales, S. (2017). The cement industry in México: An analysis of its determinants, *Problemas del Desarrollo*, 188, pp. 113-138.
- 5.- Aitcin, P. (2016). Supplementary cementitious materials and blended cements, Science and Technology of Concrete Admixtures, pp. 53-73.
- 6.- NMX-C-414-ONNCCE (2017). Industria de la construcción - Cementantes hidráulicos – especificaciones y métodos de ensayo, Norma Mexicana ONNCCE.
- 7.- Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., Llikainen, M. (2018). One-part alkali-activated materials: A review, *Cement and Concrete Research*, 103, pp. 21-34.
- 8.- Ruiz-Santaquiteria, C., Fernández-Jiménez, A., Skibsted, J., Palomo, A. (2013). Clay reactivity: Production of alkali activated cements, *Applied Clay Science*, 73, pp. 11-16.
- 9.- Montalván Ramón, Suárez Diana, Téllez alma. (2010). Estudio y aplicación normativa en la fabricación del cemento, tesis de Licenciatura en Ingeniería Industrial, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales y Administrativas, México DF.
- 10.- Taylor H. F. (1996). Chemistry of cements 2a. ed., Thomas Telford Publishing, ISBN:0-7277-2592-0.
- 11.- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2007). Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 106, pp. 180-191.
- 12.- Taylor, H. F. (1997). Cement Chemistry, 2nd ed., Academic Press, London T. Telford 1997, pp. xviii, 459.
- 13.- Jolicoeur, C., Simard, M. (1998). Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts, *Cement and Concrete Composites*, 20, pp. 87-101.

- 14.- Perumal, S. (2016). Hydration of cement and its mechanisms. *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 13(6), pp. 17-31.
- 15.- Peter, C. (2004). Portland cement: Classification and manufacture. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science and Technology Books, Fourth Edition, January 2004.
- 16.- Taylor, H., Barret, P., Brown, P., Double, D., Frohnsdorff, G. (1984). The hydration of tricalcium silicate, *Mater. Struct.* 17, pp. 457-468.
- 17.- Gaidis, J., Gartner, E. (1989). Hydration mechanisms, III. Skainy, S. Mindess (Eds.), *Materials Science of Concrete*, Vol. 2 American Ceramic Society, Westerville, OH, pp. 9-39.
- 18.- Gartner, E., Young, J., Damidot, D., Jawed, I. (2002). Hydration of portland cement, J. Bensted, P. Barnes (Eds.), *Structure and Performance of Cements* (2nd Edition), Spon Press, New York, pp. 57-113.
- 19.- Taylor, H. (1967). *Chemistry of cements*, 2nd Edition, Thomas Telford Publishing. ISBN:0-7277-2592-0.
- 20.- Richardson, I. (2008). The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 137-158.
- 21.- Aitcin, P. (2016). *Portland Cement, Science and Technology of Concrete Admixtures*, pp. 27-51.
- 22.- Minard, H., Garrault, S., Regnaud, L., Nonat, A. (2007). Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in presence of gypsum, 37, pp. 1418-1426.
- 23.- M. Gallardo H. J. M., Almanza R., D. A. Cortés H., J. C. Escobedo B. (2016). Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales, 6, pp. 15-27.
- 24.- Dávila, F. J. (2016). *Formación Tardía de Etringita en Fibrocemento*, tesis magistral en Ingeniería, Escuela Politécnica de la Universidad de Sao Paulo.
- 25.- Home. (2019). Retrieved 24 May 2019, from https://www.academia.edu/27758839/EL_CEMENTO.
- 26.- Home. (2019). Retrieved 19 August 2019, from <https://cembureau.eu>.
- 27.- Home (2019). Retrieved 15 Jun 2019, from <https://www.oficemen.com>.
- 28.- Vázquez, B., Corrales, S. (2017). The cement industry in México: An analysis of its determinants, *Problemas del Desarrollo*, 188, pp.113-138.

- 29.- Aitcin, P. (2016). Supplementary cementitious materials and blended cements, *Science and Technology of Concrete Admixtures*, pp. 53-73.
- 30.- Aprianti, E., Shafigh, P., Bahri, S., Farahani, J. (2015). Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes-A review, 74, pp. 176-187.
- 31.- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R. (2011). Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 1244-1256.
- 32.- Bilodeau, A., Malhotra, V. (2000). High volume fly ash system: Concrete solution for sustainable development, *ASC Mater. Journals*, 99, pp. 41-48.
- 33.- ASTM C 612 (1997). Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete.
- 34.- ASTM C 989 (1995). Standard specification for blast furnace slag for use in concrete and mortars.
- 35.- ASTM C 1240 (1997). Standard specification for silica fume for use as a mineral admixture in hydraulic-cement concrete, mortar and grout.
- 36.- <https://es.slideshare.net/DarioYucra/cementos-portland-cementos-adicionados-y-otros-cementos-hidraulicos>.
- 37.- Aitcin, P. (2016). Supplementary cementitious materials and blended cements, *Science and Technology of Concrete Admixtures*, pp. 53-73.
- 38.- Nehdi, M., Mindess, S., Aitcin, P. (1996). Optimization of high strength limestone filler cement mortar, *Cement and Concrete Research*, 26, pp. 883-893.
- 39.- Dirección General de Desarrollo Minero (2017). Perfil de Mercado de la Caliza, Subsecretaría de Minería, México.
- 40.- www.uky.edu/KGS/
- 41.- Necmettin, E., Haci, E. (2017). Precipitated calcium carbonate production, synthesis and properties, *physicochem. Probl. Miner. Process*, 53, pp. 57-68.
- 41.- Tsivilis, S., Batis, G., Chaniotakis, E., Grigoriadis, G., Theodossis, D. (2000). Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1679-1683.
- 42.- Schmidt, M., Middendorf, B., Vellmer, C., Geisenhanslueke, C. (2004). Blended Cements, Chapter 9.2 in *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, SP400, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, pp. 1107-1148.
- 43.- Schmidt, M. (1992). Cement with interground Additives-Capability and environmental relief, *Zement-Kalt-Gips*. 45, pp. 296-301.

- 44.- Cam, H., Neithalath, N. (2010). Moisture and ionic transport in coarse limestone powder modified concretes, *Cement and Concrete Composites*, 32, pp. 486-496.
- 45.- Tsivilis, S., Chaniotakis, E., Badogiannis, E., Pahoulas, G., Ilias, A. (1999). A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements, *Cement and Concrete Composites*, 21, pp. 107-116.
- 46.- Tsivilis, S., Kakali, G., Chaniotakis, E., Souvaridou, A. (1998). A study of the hydration of Portland limestone cement by means of TG, *Journal of Thermal Analysis*, 52, pp. 863-870.
- 47.- Hooton, R., Nokken, M., Thomas, M. (2007). Portland-limestone cement: State-of-the-art report and gap analysis for CSA A 300, SN3053, Cement Association of Canada, Toronto, Ontario, Canada, pp. 60.
- 48.- Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F. (2007). The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cement and Concrete Research*, 37, pp. 551-558.
- 49.- Pera, J., Husson, S., Guilhot, B. (1999). Influence of finely ground limestone on cement hydration, *Cement and Concrete Composites*, 21, pp. 99-105.
- 50.- Lothenbach, B., Le, S., Gallucci, E., Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 848-860.
- 51.- Bobrowski, G., Wilson, J., Daugherty, K. (1977). Limestone substitutes for gypsum as a cement ingredient, *Rock Products*, pp. 64-67.
- 52.- Bonavetti, V., Donza, H., Rahhal, V., Irassar, E. (2000). Influence of Initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 703-708.
- 53.- Xiong, X., Van B. (2003). Hydration processes of cements blended with limestone powder: Experimental study and numerical simulation, in *Cement's Contribution to the Development in the 21st Century*, Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC) 11-16 May 2003, Durban, South Africa, pp. 1983-1992.
- 54.- Heikal, M., El-Didamony, H., Morsy, M. (2000). Limestone-Filled pozzolanic cement, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 1827-1834.
- 55.- Cwirzen, A., Provis, J.L., Penttala, V., Habermehl, K. (2014). The effect of limestone on sodium hydroxide-activated metakaolin-based geopolymers, *Constr. Build. Mater.*, 66, pp. 53-62.

- 56.- Aboulayt, A., Riahi, M., Ouazzani, T.M., Hannache, H., Gomina, M., Moussa, R. (2017). Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate, *Adv. Powder Technol*, 28, pp. 2393-2401.
- 57.- Qian, J., Song, M. (2015). Study on influence of limestone powder on the fresh and hardened properties of early age metakaolin based geopolymer, *Proceedings of 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Lausanne, pp. 235-259.
- 58.- Scrivener, K., Capmas, A. (1998). Calcium aluminate cements, P.C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, Ltd., Oxford, UK, pp. 713-782.
- 59.- Bushnell, S. (1990). On the cause of the anomalous setting behaviour with respect to temperature of calcium aluminate cements, *Cement and Concrete Research*, 20, pp. 677-686.
- 60.- Scrivener, K. (2001). Historical and present day applications of calcium aluminate cements, *Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cements (CAC)*, Heriot-Watt University, Edinburgh, Scotland, UK, IOM Communications, pp. 3-23.
- 61.- Scrivener, K., Capmas, A. (1998). Calcium aluminate cements, P.C. Hewlett (Ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, Elsevier, Ltd., Oxford, UK (1998), pp. 713-782.
- 62.- Glasser, F., Zhang, L. (2001). High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 1881-1886.
- 63.- Su, M., Wang, Y., Zhang, L., Li, D. (1997). Preliminary study on the durability of sulfo/ferro-aluminate cements, *10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden (June 2-6, 1997), paper 4iv029, pp. 12.
- 64.- Provis, J., Palomo, A., Shi, C. (2015). Advances in understanding alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, 78, pp. 110-125.
- 65.- Shi, C., Qian, J. (2000). High performance cementing materials from industrial slags-a review, *Resources Conservation and Recycling*, 29, pp. 195-207.
- 66.- Shi, C., Fernández, A., Palomo, A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 750-763.
- 67.- Provis, J. (2018). Alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, 114, pp. 40-48.
- 68.- Mclellan, B., Williams, R., Lay, J., Riessen, A., Corder, G. (2011). Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, *Journal of Cleaner Production*, 19, pp. 1080-1090.

- 69.- Provis, J., Deventer, J. (2009). Activating solution chemistry for geopolymers, *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead, Cambridge, UK (2009), pp. 50-71.
- 70.- Pu, X., Yang, C., Gan, C. (1992). Study on retardation of setting of alkali activated slag concrete, *Cement and Concrete Research*, 10, pp. 32-36.
- 71.- Kovalchuk, G., Fernández, A., Palomo, A. (2007). Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II, *Fuel*, 86, pp. 315-322.
- 72.- Deventer J.S.J. (2010). Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials, *Waste and Biomass Valorization*, 1 (1), pp. 145-155.
- 73.- Provis, J. L., Deventer, J.S.J. (2014). Alkali-Activated Materials, State of Art Report, RILEM TC 224-AAM, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, eds.
- 74.- Torres, M., Puertas, F. (2017). La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: Cementos activados alcalinamente o geopolímeros, *Rev. Ing. Constr.*, 32(2), pp. 5-12.
- 75.- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. (2014). An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders. In F. Pacheco-Torgal et al., eds. *Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering.
- 76.- Görhan, G., Aslaner, R., Şinik, O. (2016). The effect of curing on the properties of metakaolin and fly ash-based geopolymer paste. *Composites Part B*, 97, pp. 329–335.
- 77.- Weng, L., Sagoe, K., Brown, T., Song, S. (2005). Effects of aluminates on the formation of geopolymers, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 117, pp. 163-168.
- 78.- Davidovits, J. (1991). Geopolymers. Inorganic polymeric new material, *Journal Therm. Anal*, 37. pp. 1633.
- 79.- Shi, C., Fernández, A., Palomo, A. (2011). New cements for the 21 st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 750-763.
- 80.- Shi, C., Roy, D.M., Krivenko, P.V. (2006). *Alkali-activated Cements and Concretes*, Ed. Taylor & Francis, London, U.K.
- 81.- Provis, J.L., Deventer, J.S. (2009). *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Limited. ISBN 978-1-84569-449-4.
- 82.- Xu, H., Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J., Krivenko, P.V. (2008). Characterization of aged slag concretes. *ACI Mater. J.* 105, pp. 131–139.

- 83.- Rendón, M., Fernández, A., Palomo, A., Martínez, M., Torres, A., Pérez, J. (2015). Desarrollo de nuevos cementos: cementos alcalinos y cementos híbridos. Publicación técnica, pp. 444.
- 84.- Palomo, A., Fernández, A., García, I. (2015). Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor Clinker, Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, pp. 1-17.
- 85.- García, I., Shane, D., Fernández, A., Palomo, A. (2016). Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model, Journals of Materials, 9, (605), pp. 1-16.
- 86.- Shi, C., Fernández, A., Palomo, A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, Cement and Concrete Research, 41, pp. 750–763.
- 87.- Palomo, A., Fernández, A., Kovalchuk, G., Ordonez, L.M., Naranjo, M.C. (2007). OPC-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration. J. Mater. Sci., 42, pp. 2958–2966.
- 88.- Garcia-Lodeiro, I., Macphee, D.E., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. (2009). Effect of alkalis on fresh C–S–H gels:FTIR analysis. Cem. Concr. Res., 39, pp. 147–153.
- 89.- Garcia-Lodeiro, I., Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Macphee, D.E. (2010). Effect of calcium addtition in N–A–S–H cementitious gels. J. Am. Ceram. Soc., 93, pp. 1934–1940.
- 90.- Garcia-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013). Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends. Cem. Concr. Res., 52, pp. 112–122.
- 91.- Garcia-Lodeiro, I., Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Macphee, D.E. (2010). Effect of calcium addtition in N–A–S–H cementitious gels. J. Am. Ceram. Soc., 93, pp. 1934–1940.
- 92.- Engelhardt, G., Michell, D. (1987). High-Resolution Solid-State RMN of Silicates and Zeolites; Wiley & Sons: New Delhi, India.
- 93.- Richardson, I.G., Brough, A.R., Groves, G.W., Dobson, C.M. (1994). The characterization of hardened alkali-activated blast furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C–S–H) phase. Cem. Concr. Res., 24, pp. 813–829.
- 94.- Pardal, X., Pochard, I., Nonat, A. (2009). Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C–S–H) prepared under equilibrium conditions. Cem. Concr. Res., 39, pp. 637–664.

- 95.- Sun, G.K., Young, J.F., Kirkpatrick, R.J. (2006). The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cem. Concr. Res.*, 36, pp. 18–29.
- 96.- García, I., Palomo, A., Fernández, A., Macphee, D. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na_2O - CAO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O , *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 923-933.
- 97.- Shi, C., Fernández, A., Palomo, A. (2011). New cements for 21 st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 750-763.
- 98.- Garcia-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2015). Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders, *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*, pp. 49-73.
- 99.- Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013). Very high volumen fly ash cements: Early age hydration study using Na_2SO_4 as an activator. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, pp. 900–906.
- 100.- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., Fernandez-Jimenez, A. (2014). A review on alkaline activation: New analytical perspectives. *Mater. Constr.*, 64.
- 101.- Sant, G., Kumar, A., Patapy, C., Le Saout, G., Scrivener, K. (2012). The influence of sodium and potassium hydroxide on volume changes in cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, 42, pp. 1447–1455.
- 102.- Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., Kovalchuk, G., Ordonez, L.M., Naranjo, M.C. (2007). OPC-fly ash cementitious systems: Study of gel binders produced during alkaline hydration. *J. Mater. Sci.*, 42, pp. 2958–2966
- 103.- Garcia-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013). Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages. *Cem. Concr. Compos.* 39, pp. 82–92.
- 104.- Kang, X., Ge, L., Liao, W.C. (2016). Cement Hydration–Based Micromechanics Modelling of the Time-Dependent Small-Strain Stiffness of Fly Ash–Stabilized Soils. *Int. J. Geomech.*, 16, pp. 97-107.
- 105.- Garcia-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013). Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends. *Cem. Concr. Res.*, 52, pp. 112–122.
- 106.- McLellan, B.C., Williams, R.P., Lay, J., Van Riessen, A., Corder, G.D. (2011). Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement. *J. Clean. Prod.*, 19, pp. 1080–1090.

- 107.- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. *Cem. Concr. Res.*, 37, pp. 1590–1597.
- 108.- Fernández-Jiménez, A., Sobrados, I., Sanz, J., Palomo, A. (2011). Hybrid cements with very low OPC content Alkaline activation of metakaolin-slag-clinker blends. In *Proceedings of the 13th International Congress on the chemistry of Cement (XIII ICCI), “Cementing a Sustainable Future”, Madrid, Spain, 3–8 July.*
- 109.- Justnes, J.H., Østnor, T.A. (2014). Designing Alternative Binders Utilizing Synergic Reactions. In *Proceedings of the NTCC2014: International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete, Brno, Czech Republic, 16–19 June.*
- 110.- Garcia-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013). Hydration kinetics in hybrid binders: Early reaction stages. *Cem. Concr. Compos.*, 39, pp. 82–92.
- 111.- Zhang, Y.M., Sun, W., Yan, H.D. (2000). Hydration of high-volume fly ash cement pastes. *Cem. Concr. Compos.*, 22, pp. 445–452.
- 112.- Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2013). Very high volumen fly ash cements: Early age hydration study using Na₂SO₄ as an activator. *J. Am. Ceram. Soc.*, 96, pp. 900–906.
- 113.- Xiao, Y., Han, S. (2010). Modelling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag, *Cement and Concrete Research*, 40, pp. 984-996.
- 114.- Jerry, M., Justin, G., Christopher, C., Harvey, D., Thimothy, G. (2016). A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete, *Journal of Cleaner Production*, 121, pp. 1-18.
- 115.- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization or fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, pp. 327-363.
- 116.- Marjanovic, N., Komljenovic, M., Nicolic, V. (2014). Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation, *Construction and Building Materials*, 57, pp. 151-162.
- 117.- Xiao, Y., Liang, C., Sridhar, K., Chun, H., Dong, S., Hui, M., Wei, H, Hao, W. (2016). Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications, *Journal of Cleaner Production*, 125, pp. 253-267.
- 118.- Gao, X., Yu, Q., Brouwers, H. (2015). Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition, *Cement and Concrete Composites*, 59, pp. 19-128.
- 119.- Escalante, J., Campos, K., Gorokhovskiy, A., Fernández, A. (2006). Cementitious composites of pulverised fuel ash and blast furnace slag activated by sodium silicate:

- effect of Na_2O concentration and modulus, *Advances in Applied Ceramics*, 105, pp. 201-208.
- 120.- García, I., Fernández, A., Palomo, A., Macphee, D. (2010). Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, *Cement and Concrete Research*, 40, pp. 27-32.
 - 121.- García, I., Palomo, A., Fernández, A., Macphee, D. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na_2O - CAO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O , *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 923-931.
 - 122.- García, I., Carcelen, V., Fernández, A., Palomo, A. (2016). Manufacture of hybrid cements with fly ash and bottom ash from a municipal solid waste incinerator, *Construction and Building Materials*, 105, pp. 218-226.
 - 123.- Salaheddine, A., Frank, W., Jean, B., Frank, H., Barbara, L. (2016). Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement, *Cement and Concrete Composites*, 66, pp. 10-23.
 - 124.- Johanna, M., Erich, R., Ruby, M., Nidia, G. (2015). Preparation and characterization of a hybrid alkaline binder based on a fly ash with no commercial value, *Journal of Cleaner Production*, 104, pp. 346-352.
 - 125.- Kemal, C., Cagla, M., Petek, A., Kumar, P., Arpad, H., Paulo, M. (2015). Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder, *Cement and Concrete Composites*, 56, pp. 59-72.
 - 126.- Axel, S., Barbara, L., Frank, W., Maciej, Z. (2015). Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder, *Cement and Concrete Composites*, 55, pp. 374-382.
 - 127.- Mohammed, S., Mukesh, C., Ravindra, K. (2014). Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. *Construction and Building Materials*, 58, pp. 193-205.
 - 128.- Lam, L., Wong, Y., Poon, C. (2000). Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 747-756.
 - 129.- Ya, M., Wei, S., Han, D. (2000). Hydration of high-volume fly ash cements pastes, *Cement and Concrete Composites*, 22, pp. 445-452.
 - 130.- García, I., Fernández, A., Palomo, A. (2013). Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends, *Cement and Concrete Research*, 52, pp. 112-122.

- 131.- Ningning, S., Ze, L., Jianjun, F., Yu, Z., Dongming, W. (2016). Phase evolution of fly ash Calcium constituent at early alkali activation reaction age, *Materials Letters*, 174, pp. 175-179.
- 132.- Xiao, Y., Liang, V., Sridhar, K., Chun, H., Dong, S., Hui, M., Wei, H., Hao W. (2016). Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications, *Journal of Cleaner Production*, 125, pp. 253-267.
- 133.- Maria, C., Stefania, M., Maria, E., William, D., Arie, V. (2014). Room temperature alkali activation of fly ash: The effect of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ratio, *Construction and Building Materials*, 69, pp. 262-270.
- 134.- Richardson, I. (2008). The Calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 137-158.
- 135.- García, I., Fernández, A., Palomo, A., Macphee, D. (2010). Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium, *Cement and Concrete Research*, 40, pp. 27-32.
- 136.- García, I., Palomo, A., Fernández, A., Macphee, D. (2011). Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na_2O - CAO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O , *Cement and Concrete Research*, 41, pp. 923-931.
- 137.- Gao, X., Yu, Q., Brouwers, H. (2015). Properties of alkali activated slag-fly ash blends with limestone addition, *Cement and Concrete Composites*, 59, pp. 119-128.
- 138.- ASTM C114. (2015). Standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement, American Society for Testing and Materials.
- 139.- Reventós, M., Clausell, J., Esteve, V., Delgado, J., Ochando, L., Rius, J., Martí, F., Amigó, J. (2002). Caracterización mineralógica de materias primas cerámicas por métodos cuantitativos de difracción de rayos X, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41, pp. 509-512.
- 140.- ASTM C187 (2016). Standard Test Method for Amount of Water Required for Normal Consistency of Hydraulic Cement Paste.
- 141.- ASTM C1702 (2007). Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry, American Society of Testing Materials.
- 142.- ASTM C191 (2008). Standard test methods for time of setting of hydraulic cement by Vicat needle.
- 143.- UNE EN 196 (2005). Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas, AENOR, Madrid.

- 144.- ASTM D 1141-98 (2013). Standard practice for the preparation of substitute ocean water, American Society for Testing and Materials.
- 145.- ANSI/ANS-16.1 (2017). Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure, Current Standard, Revision of ANSI/ANS-16.1-1986.
- 146.- ASTM C267 (2012). Standard test methods for chemical resistance of mortars, grouts, and monolithic surfacings and polymer concretes, American Society for Testing and Materials.
- 147.- ASTM C192 (2007). Standard practice for marking and curing concrete test specimens in the laboratory, American Society for Testing and Materials.
- 148.- UNE-EN 12390-3 (2009). Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas.
- 149.- UNE-EN 12390-7 (2009). Ensayos de hormigón endurecido. Parte 7: Densidad del hormigón endurecido, Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).
- 150.- ASTM C597 (2002). Determinación de la Velocidad de Propagación de los pulsos longitudinales de onda de esfuerzos a través del concreto, American Society of Testing Materials.
- 151.- Moses, P., Perumal, S. (2016). Hydration of Cement and its Mechanisms, Journal of Mechanical and Civil Engineering, 13, pp. 17-31.
- 152.- Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on hydration of Portland cements, Cement and Concrete Research, 38, pp. 848-860.
- 153.- Garcia-Lodeiro, I., Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2016). Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: a descriptive model, Materials, 9, pp. 1-16
- 154.- Linglin, X., Peiming, W., Guofang, Z. (2012). Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement-calcium aluminate cement mixtures, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 110, pp. 725-731.
- 155.- Vassilev, S., Vassileva, C. (2007). A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour, 86, pp.1490-1512.

- 156.- Machner, A., Zajac, M. (2017). Portland metakaolin cement containing dolomite or limestone-similarities and differences in phase assemblage and compressive strength. *Construction and Building Materials*. 157, pp. 214-225.
- 157.- Ankur, M., Rafat, S. (2017). Strength, permeability and micro-structural characteristics of low-calcium fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*. 141, pp. 325-334.
- 158.- Nath, P., Sarker, P.K. (2012). Geopolymer concrete for ambient curing condition, the Australasian structural engineering conference. Perth, Western, Australia.
- 159.- Scholer, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Zajac, M. (2015). Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. *Cement and Concrete Composites*, 55, pp. 374-382.
- 160.- Wei, Z., Wang, B., Falzone, G., Callagon, E., Uchenna, M., She, Z., Oey, T., Balonis, M., Neithalath, N., Polon, L., Sant, G. (2018). Clinkering-free cementation by fly ash carbonation, 23, pp. 117-127.
- 161.- Wang, D., Shi, C., Farzadnia, N., Shi, Z., Jia, H., Ou, Z. (2018). A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures, *Construction and Building Materials*, 181, pp. 659-672.
- 162.- Walkley, B., San Nicolás, R., Antoine, M., Rees, G., Hanna, J., Van Deventer, J., Provis, J. (2016). Phase evolution of C-(N)-A-S-H/N-A-S-H gel blends investigated via alkali-activation of synthetic calcium aluminosilicate precursors, *Cement and Concrete Research*, 89, pp. 120-135.
- 163.- Horgnies, M., Chen, J., Bouillon, C. (2013). Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials, *WIT Transactions on Engineering Sciences*, 77, pp. 251-262.
- 164.- Soriano, I., Tashima, M., Bonilla, M., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. (2015). Use of high-resolution thermogravimetric analysis (HRTG) technique in spent FCC catalyst/Portland cement pastes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120, pp. 1511-1517.

- 165.- Muhammad, N. (2014). Thermal analysis of cement paste partially replaced with neem seed husk ash, *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 5, pp. 1101-1105.
- 166.- Zeng, Q., Li, K., Chong, T., Dangla, P. (2012). Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes, *Construction and Building Materials*, 27, pp. 560-569.
- 167.- Alahrache, S., Winnefeld, F., Baptiste, J., Hesselbarth, F., Lothenbach, B. (2016). Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement. *Cement and Concrete Composites*, 66, pp. 10-23.